

第五、六族元素的有机化合物在合成中应用的研究

I. 甲氧羰基亚甲基三苯基砷与羰基化合物的反应*

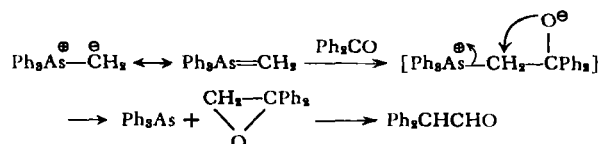
黄 耀 曾

(中国科学院有机化学研究所)

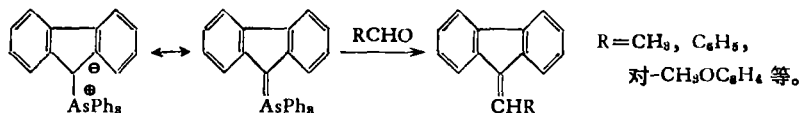
丁 维 钰 郑 焕 盛

(上海科学技术大学)

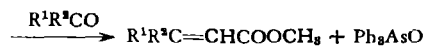
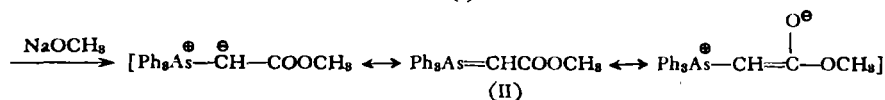
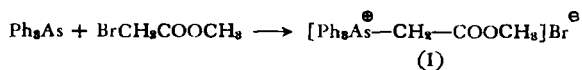
应用 Wittig 试剂与羰基化合物反应以合成烯类衍生物的研究, 近年来有很大的进展^[1]。以砷代替磷所制成的 Wittig 类型的试剂与羰基化合物的反应, 结果不完全相似; Henry 等用亚甲基三苯基砷与二苯甲酮反应, 找出除生成不对称二苯乙烯外, 还生成二苯乙醛。他们认为后者的生成机理是先形成环氧化合物, 然后异构化开环成醛^[2]:



Johnson 研究亚苄基三苯基砷与羰基化合物的反应, 从几种醛可得到高产率的相应烯类衍生物, 但与酮不起反应^[3]。

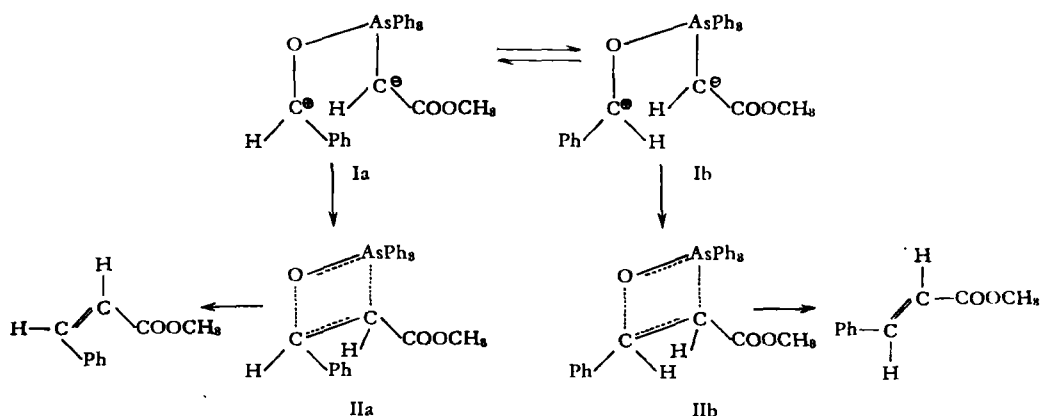


本文报告甲氧羰基亚甲基三苯基砷与羰基化合物的反应。三苯基砷与溴代乙酸甲酯作用, 生成 94% 产率的溴化甲氧羰基亚甲基三苯基砷 (I), 它在甲醇溶液中与甲醇钠作用, 变成甲氧羰基亚甲基三苯基砷 (II)。这一试剂不经分离, 可与多种醛或酮反应, 得到高产率的 α, β -不饱和酸甲酯。



* 一九六三年十二月十四日收到。本文曾在一九六三年八月在中国化学会年会(青岛)宣读。

按产物除 IX, X 而外, IV—XII 理应有顺式和反式两种异构体, 我们的工作证明, 只能分离到反式异构体, 原因可能和 Шемякин 等^[6] 解释乙氧羰基亚甲基三苯基胂和苯甲醛作用优先生成反式烯化合物的理由是一样的。由于 $\text{Ph}_3\text{As}-\text{CH}=\text{C} \begin{matrix} \text{O}^\ominus \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$ 中共轭作用降低亚甲基碳上的电子密度, 从而抑制苯甲醛中羰基碳的亲电进攻。因此这反应首先可能是由苯甲醛中羰基氧对砷进行亲核进攻; 随后形成的两性离子有两种可能构象, 其中 I_b 较 I_a 有利, 而它们分别所形成的四员环 II_b 又较 II_a 有利, 因此变成反式烯化合物。



实 验 部 份*

溴化甲氧羰基甲基三苯基胂 (I)

将三苯基胂 6.2 克 (20 毫克分子) 溶解于无水苯 4 毫升中, 加入溴代乙酸甲酯 3.1 克 (20 毫克分子), 用油浴加热 (100—115°) 五小时, 不断搅拌。待冷却过滤, 滤渣用苯 4 毫升洗涤, 干燥后得无色晶体 7.7 克, 此化合物具有两熔点, 184—185°, 和 170—171°。母液中又加入溴代乙酸甲酯约 0.6 克, 继续加热并搅拌一小时半, 又得产品 1.1 克。共得产品 8.8 克, 得率 94%。

分析: $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{BrAs}$

计算值%: C, 54.90; H, 4.36; Br, 17.40

实验值%: C, 54.81; H, 4.32; Br, 17.36

甲氧羰基亚甲基三苯基胂 (II) 与羰基化合物的反应

方法甲: 将金属钠 0.115 克 (5 毫克分子) 和无水甲醇 3 毫升制成甲醇钠。在搅拌下加入溴化甲氧羰基甲基三苯基胂 2.3 克 (5 毫克分子) 的无水甲醇 (5 毫升) 溶液于甲醇钠溶液中。继续搅拌十分钟后将 3 毫克分子羰基化合物溶在无水甲醇 3 毫升中的溶液慢慢滴入。滴完后, 继续搅拌半小时。冰浴冷却, 过滤, 滤渣用无水甲醇洗涤, 干燥。

由 (I) 转化为甲氧羰基亚甲基三苯基胂 (II) 时亦可应用氢氧化钾的甲醇溶液代替甲醇钠, 但在后一步与羰基化合物反应所得产物产率较低。

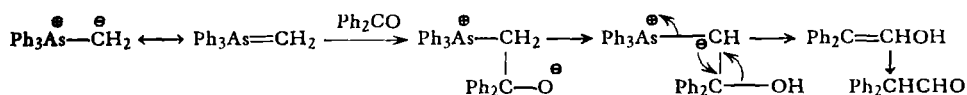
应用本法于制备对-硝基肉桂酸甲酯时, 产物几乎定量一次析出。应用本法于制备

* 熔点、沸点均未校正; 元素分析由中国科学院有机化学研究所分析室和上海科学技术大学化学系分析室所作。

对-甲氧基-和对-二甲氨基-肉桂酸甲酯时，一次析出的产物约占总产率的 85%。母液经减压浓缩蒸去甲醇，干燥后的残渣用无水苯加热提取，苯液加入等量的石油醚后，将析出的氧化三苯基砷滤去，母液用 E. Merck 碱性氧化铝层析，又可获得总产率的 15% 的产物。

方法乙：与方法甲相同，只是在羰基化合物加完后，反应物在 60—65° 的水浴中加热十一小时，室温放置过夜，减压蒸去甲醇，残渣用石油醚提取，继以乙醚提取。合并提取液，干燥后，蒸去溶剂，减压蒸馏，收集产物。

校稿附言 在作者校稿时看到 A. W. Johnson 等，[*J. Am. Chem. Soc.* **83**, 417 (1961)] 提出的醚的生成机理如下：



因此，甲氧羰基亚甲基三苯基砷与醛、酮缩合，还可能生成 α -酮酸酯。

参 考 文 献

- [1] Л. А. Яновская, *Успехи Химии* **30**, 813 (1961).
U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **71**, 260 (1959); H. O. Huisman, *Chem. Weekblad* **59**, 133 (1963).
- [2] M. C. Henry and G. Wittig, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 563 (1960).
- [3] A. W. Johnson, *J. Org. Chem.* **25**, 183 (1960).
- [4] D. Lipkin and T. D. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 3295 (1939); G. Lasch, *Monatsh. Chem.* **34**, 1655 (1913); T. Posner, *J. prakt. Chem.* [2], **82**, 439 (1910); K. Auwers and Ph. Ellinger, *Ann. Chem.* **387**, 235 (1912); S. Lindenbaum, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **50**, 1271 (1917).
- [5] M. E. Kopp, *Compt. rend.* **53**, 636 (1861); R. Walter, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **58**, 2305 (1925); L. Weil, *Monatsh. Chem.* **29**, 902 (1908).
- [6] L. D. Bergelson and M. M. Shemyakin, *Tetrahedron* **19**, 149 (1963).
- [7] G. Wittig and W. Haag, *Chem. Ber.* **88**, 1654 (1955); S. Trippett and D. M. Walker, *Chem. Ind. (London)* **990** (1961); H. T. Openshaw and N. Whittaker, *Proc. Chem. Soc.* 454 (1961).

STUDIES ON THE APPLICATION OF ELEMENTO-ORGANIC COMPOUNDS OF THE FIFTH AND SIXTH GROUPS IN ORGANIC SYNTHESSES

I. REACTION OF CARBOMETHOXY-METHYLENE-TRIPHENYLARSINE WITH CARBONYL COMPOUNDS

HUANG YAO-TSENG

(Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

TING WEI-YU AND CHENG HUAN-SHENG

(University of Science and Technology of Shanghai)

ABSTRACT

The reaction of triphenylarsine with methyl bromoacetate gave carbomethoxymethyl-triphenyl-arsonium bromide in 94% yield which on treating with sodium methoxide gave carbomethoxy-methylene-triphenylarsine. The latter reacted with several aromatic aldehydes, aromatic and alicyclic ketones giving methyl ester of the corresponding α, β -unsaturated acid in good yield.