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胂与羰基化合物的反应*

黄耀曾

(中国科学院有机化学研究所)

丁維鈺 鄭煥威

(上海科学技术大学)

应用 Wittig 試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 类型的試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。他們劃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 研究亚芴基三苯基胂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胂与羰基化合物的反应。三苯基胂与溴代乙酸甲酯作用,生成 94% 产率的溴化甲氧羰基甲基三苯基绅(I),它在甲醇溶液中与甲醇鈉作用,变成甲氧羰基亚甲基三苯基胂(II)。这一試剂不經分离,可与多种醛或酮反应,得到高产率的 α , β -不飽和酸甲酯。

$$Ph_{8}As + BrCH_{8}COOCH_{8} \longrightarrow [Ph_{8}As - CH_{2} - COOCH_{8}]Br^{e}$$

$$(I)$$

$$O^{e}$$

$$N_{2}OCH_{8} \longrightarrow [Ph_{8}As - CH - COOCH_{8} \longleftrightarrow Ph_{8}As - CH - COCH_{8}]$$

$$(II)$$

$$R^{1}R^{2}CO \longrightarrow R^{1}R^{2}C - CHCOOCH_{8} + Ph_{8}AsO$$

^{*} 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。

应用的反应方法分甲、乙两种,前者不加热,后者加热。反应物,产率,方法見表1。

产物 IV, VI, IX, X, XI, XII 的沸点,以及水解后生成酸的熔点,均与文献相符^[4]。 产物 V, VII, VIII 的熔点亦与文献相符,其元素分析值与計算值相符^[5]。

羰基化合物	<i>7</i> *	物	产率%	方法
苯甲醛	C ₆ H ₅ CH≕CHCOOC	H ₈ (IV)	90	
对-硝基苯甲醛	对-NO ₂ C ₆ H ₄ CH=CHCOOCH ₈ (V)		98	甲
邻-氯苯甲醛	\$ß-ClC₀H₄CH≕CHCOOCH₃ (VI)		96	乙
对-甲氧基苯甲醛	对-(CH ₈ OC ₆ H ₄ CH=CHCOOCH ₈ (VII)		95	甲
对-二甲氨基苯甲醛	对-(CH3)2NC4H4CH	=CHCOOCH ₈ (VIII)	84	甲
二苯甲酮	$(C_8H_5)_2C = CHCOOC$	CH ₃ (IX)	77	乙
环己酮	СНСООСН	8 (X)	63	乙
苯乙酮	CH ₈ C ₆ H ₅ C=CHCOOCH ₈ (XI)		52	۷
邻-甲基环己酮	CH ₈ —CHCOOCH ₈ (XII)		32	۷

表1 甲氧羰基次甲基三苯基胂与羰基化合物的反应

应用胂試剂(II)与羰基化合物反应所生成的产物的得率均較用相应的 膦 試 剂 时 为 高,有几种酮在应用膦試剂时不起反应,但应用胂試剂(II)就可得滿意結果(見表 2)。

羰基 化合物	滕 试 剂 PhaP==CHCOOCHa	胂 试 剂 Ph _s As—CHCOOCH _s
本甲醛	77	90
二苯甲酮	0	77
环己酮	25	63
苯乙酮	0	52
邻-甲基环己酮	0, 7	32

表 2 应用膦试剂或胂试剂和羰基化合物反应产率(%)的比较[7]

胂試剂与羰基化合物所形成的中間体(XIII)按理可以循下列两路綫 a 和 b 进行,前 者得烯类衍生物,后者得环氧化合物;我們的实驗說明,反应循路綫 a 进行,原因可能是由 于产物烯类衍生物中的双鍵与羰基共軛的緣故。

$$(XIII)$$

$$A = Ph_8As - CH - COOCH_3$$

$$O - CR^1R^2$$

$$A = Ph_8As - CH - COOCH_3$$

$$O - CR^1R^2$$

$$A = Ph_8As - CHCOOCH_3$$

$$A = Ph_8As - Ph_8As -$$

 R^1R^3CO Ph_8A_5 —CH— $COOCH_8$

按产物除 IX, X 而外, IV—XII 理应有順式和反式两种异构体,我們的工作証明,只能分离到反式异构体,原因可能和 IIIemsikih 等^[6] 解释乙氧羰基亚甲基三苯基膦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 Ph₃As—CH=C 中共轭作 OCH₃ 中共轭作 中华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 較 I_a 有利,而它們分别所形成的四員环 II_b 又較 II_a 有利,因此变成反式烯化合物。

实驗部份*

達化甲氧羰基甲基三苯基帥(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,不断攪拌。待冷却过滤,滤渣用苯 4 毫升洗滌,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約 0.6 克,継續加热幷攪拌一小时半,又得产品 1.1 克。共得产品 8.8 克,得率 94%。

分析: C₂₁H₂₀O₂BrAs

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: 将金属鈉 0.115 克 (5 毫克分子) 和无水甲醇 3 毫升制成甲醇鈉。在攪拌下加入溴化甲氧羰基甲基三苯基鉀 2.3 克 (5 毫克分子)的无水甲醇 (5 毫升) 溶液于甲醇鈉溶液中。維續攪拌十分鈡后将 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,維續攪拌半小时。冰浴冷却,过滤,滤渣用无水甲醇洗滌,干燥。

由(I)轉化为甲氧羰基亚甲基三苯基胂(II)时亦可应用氫氧化鉀的甲醇溶液代替甲醇 鈉,但在后一步与羰基化合物反应所得产物产率較低。

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,一次析出的产物約占总产率的85%。母液經減压浓縮蒸去甲醇,干燥后的殘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胂滤去,母液用 E. Merck 碱性氧化鋁层析,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,殘渣用石油醚提取,継以乙醚提取。合并提取 液,干燥后,蒸去溶剂,减压蒸餾,收集产物。

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

因此,甲氧羰基亚甲基三苯基胂与醛、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); Н. О. 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. disch. 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 SYNTHESES

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.