第 26 卷 第 3 期　　化 学 学 报　　Vol. 26, No. 3
1960 年 6 月　　ACTA CHIMICA SINICA　　June, 1960

# 用溴乙炔鎂及 α, β-不飽和酮制取烯炔醇*

吳鈞和　丁新騰
(复旦大学化学系)

以乙炔与羰基化合物制取炔醇,最早的是 Фаворский 方法[1]。这是在常压下以氫氧化鉀作催化剂，在乙醚中进行的反应，产率不高。Vavon[2]将这个方法改良，以二甲氧基甲烷作溶剂，得到較高的产率。Назаров[3]用氫氧化鉀在加压下进行反应，产率达到 70—90%。但是乙炔与 α,β-不飽和酮的加成，用上述方法很难成功[4]；Cymerman[5]曾用鈉氨法来制取,产率只在30%左右,且需低温設备。关于应用乙炔的格氏試剂与羰基化合物的加成,在很早时期，Grignard 及周发岐[6]曾在乙醚溶剂中加压制成一些炔醇，产率很低。最近 Jones[7]曾用乙炔的格氏試剂与羰基化合物加成,得到滿意的結果，但是沒有作与 α,β-烯酮的反应。

我們在用丁烯-[1]-酮-[3]与乙炔反应以制备 3-甲基-戊烯-[1]-炔-[4]-醇-[3](Ⅰ,維生素甲的重要中間体)的过程中,曾試用氫氧化鉀的方法并用各种不同的溶剂，由于丁烯-[1]-酮-[3]发生聚合,沒有成功。最后我們采用溴乙炔鎂格氏試剂,并用无水四氫呋喃作溶剂,并在低温度时进行加成反应，得到滿意的結果,这是由于溴乙基鎂与乙炔反应时通常产生的乙炔二溴鎂能溶于四氫呋喃,因而产生下列平衡（在乙醚溶剂中,乙炔二溴鎂是难溶的,因而极难产生下列平衡）:

$$CH{\equiv}CH + C_2H_5MgBr \xrightarrow{\text{四氫呋喃}} CH{\equiv}CMgBr + C_2H_6$$

$$CH{\equiv}CMgBr + C_2H_5MgBr \xrightarrow{\text{四氫呋喃}} BrMgC{\equiv}CMgBr + C_2H_6$$

$$BrMgC{\equiv}CMgBr + CH{\equiv}CH \xrightleftharpoons{\text{四氫呋喃}} 2CH{\equiv}CMgBr$$

我們用这个溴乙炔鎂試剂与丁烯-[1]-酮-[3]加成制得 3-甲基-戊烯-[1]-炔-[4]-醇-[3](Ⅰ);并用这个方法制得一系列的烯炔醇,其反应如下:

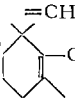
$$CH{\equiv}CMgBr + R{-}CO{-}CH{=}CH{-}R' \longrightarrow CH{\equiv}C{-}\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\overset{OMgBr}{|}}{C}}{-}CH{=}CH{-}R'$$

$$\xrightarrow{H_2O} CH{\equiv}C{-}\underset{\underset{R}{|}}{C(OH)}{-}CH{=}CH{-}R'$$

我們所制得的产品的物理常数及产率列于表 1；其中醇 I 是 Isler[8]維生素甲合成法的重要中間体,醇Ⅲ是 Heilbron[9]維生素甲合成法的中間体,醇Ⅳ是 Oroshnik[10]維生素甲合成法的中間体;这些醇,他們都曾用鈉氨法或鋰氨法制得。

* 1960 年二月廿五日收到。本文曾在 1959 年十二月上海市化学化工学会論文报告会宣讀,見該会 1959 年度論文摘要第 29 頁。本文的工作是与上海市水产局漁品加工厂合作的。

表 1

| (α, β-不飽和酮) | 产 品 | 沸 点 | 折光率 | 比 重 | 产率% |
|---|---|---|---|---|---|
| $CH_3—CO—CH=CH_2$ | $CH\equiv C—C(OH)(CH_3)—CH=CH_2$ (I) | 61—62°/99mm | $n_D^{17}$ 1.4450 | $d^{17}$0.8925 | 35—40 |
| $CH_3—CO—CH=C(CH_3)—CH_3$ | $CH\equiv C—C(OH)(CH_3)—CH=C(CH_3)—CH_3$ (II) | 66—68°/21mm | $n_D^{17}$ 1.4681 | $d^{17}$0.9008 | 55 |
| $CH_3—CO—CH=CH—CH=CH—CH_3$ | $CH\equiv C—C(OH)(CH_3)—CH=CH=CH—CH=CH—CH_3$* (III) | 74—78°/2—3mm | $n_D^{22}$ 1.5081 | $d^{17}$0.9091 | 56 |
| $—CH=CH—CO—CH_3$ |  $—CH=CH—C(OH)(CH_3)—C\equiv CH$ (IV) | 114—116°/2mm | $n_D^{18}$ 1.5085 | $d^{18}$0.9557 | 55 |

* 系粗产品,其沸点及折光率与 Heilbron[9]所得之粗产品相符合。

为了証实这四种醇,除以物理常数与前人的数据比較之外,我們还做了醇 I 的丙烯型轉位反应,

$$H_2C=CH—C(OH)(CH_3)—C\equiv CH \xrightarrow{H^+} HO—CH_2—CH=C(CH_3)—C\equiv CH$$

(I) (V)

及所得伯醇(V)的异氰酸萘酯的衍生物。

## 实 驗 部 分*

### 一、溴乙炔鎂試剂的制备

取鎂 4.3 克及溴乙烷 19.4 克,以 100 毫升四氫呋喃(无水)作溶剂,在氮气流下按通常方法制成溴乙基鎂溶液。趁此溶液尙温热时,将其傾入分液漏斗中。傾入时不断通氮,避免接触空气。将此漏斗安装于一装有汞封攪拌器、温度計、及气体出口管的三頸瓶上。于三頸瓶中加入四氫呋喃 80 毫升,并在攪拌下于25°通入較快的精制过的乙炔气流,直至飽和。然后保持瓶內温度 25—28°,在継續攪拌及通乙炔下,分批加入溴乙基鎂溶液,每次3—5毫升。每次加入时卽发生乙烷,待其衰退后再加,全部加完約需一小时半。当室內温度較低时(<20°),溴乙基鎂可能結晶析出,須温热之。加完后再在 25° 通乙炔約半小时,卽得溴乙炔鎂的微細結晶在四氫呋喃中的悬浮液。

### 二、3-甲基-戊烯-[1]-炔-[4]-醇-[3](I)[5]的制备及其轉位

于上述制得的溴乙炔鎂試剂中,滴入 7.85 克丁烯-[1]-酮-[3]在 10 毫升四氫呋喃中的溶液,瓶外用冰盐冷却,保持温度于−15°,并且不絕攪拌。滴完后再在 0° 攪拌八小时,然后用氯化銨过飽和液水解。分离有机层,以乙醚提取水层,醚液以硫酸鈉干燥。用維格氏分餾柱蒸去乙醚及四氫呋喃,減压蒸餾,得到产品(I),沸点61—62°/99mm,$n_D^{17}$1.4450,$d^{17}$0.8925。产率 35—40% (按丁烯-[1]-酮-[3]計算)。

分析: $C_6H_8O$

計算值%: C,75.0; H,8.4

实驗值%: C,74.6,74.8; H,8.32,8.31

* 熔点未經校正;微量分析是有机分析室王彩云同志所做。

将 6 克 I 用 60 毫升 20% 硫酸处理，放置过夜，分离有机层，并以乙醚提取水层，干燥，蒸餾，得 3-甲基-戊烯-[2]-炔-[4]-醇-[1]（V）[5] 3.5 克，沸点 85—87°/50mm。其异氰酸 α-萘酯衍生物[5]为淡粉紅色結晶，熔点 119—120℃。这两个化合物的沸点或熔点均与文献相符。

分析：$C_{17}H_{15}O_2N$

計算值%：N，5.3

实驗值%：N，5.53，5.28

**三、3,5-二甲基-己烯-[4]-炔-[1]-醇-[3]（II）[5]的制备**

于溴乙炔鎂溶液中，滴加 12 克 4-甲基-戊烯-[3]-酮-[2] 溶解于 10 毫升四氫呋喃中的溶液，保持温度 4—5°，并不断搅拌，于十五分鈡内加完。然后升高温度至 35—40°，搅拌三小时。用 15 毫升浓盐酸及 70 克碎冰水解反应物，分离四氫呋喃层，以乙醚提取，再用硫酸鎂干燥，用維格氏分餾柱蒸去溶剂，最后減压蒸餾得到产物（II），沸点66—68°/21mm，为无色芳香液体，产率55%（按不飽和酮計算），$n_D^{17}$1.4681，$d^{17}$0.9008。

分析：$C_8H_{12}O$

計算值%：C，77.4；　　H，9.75

实驗值%：C，77.2，77.0；　H，9.79，9.56

**四、3-甲基-辛二烯-[4,6]-炔-[1]-醇-[3]（III）[9] 的制备**

同上，于溴乙炔鎂溶液中，在 6° 滴加 12 克庚二烯-[2,4]-酮-[6]在 10 毫升四氫呋喃中的溶液。加完后升高温度至 30—35°，搅拌三小时。同上法将反应物水解，以醚提取，干燥，蒸去溶剂，減压蒸餾获得产物（III），沸点 74—78°/2—3mm，产率 56%（按不飽和酮計算）。$n_D^{22}$1.5081，$d^{17}$0.9091。

**五、3-羟基-3-甲基-5-(2,2,6-三甲基环己烯-$\Delta^6$)戊烯-[4]-炔-[1]（IV）[10] 的制备**

同上，先制成溴乙炔鎂試剂后，冷至 −8°，滴下 21 克 β-紫罗兰酮（沸点 136—138°/15—16mm）在 20 毫升四氫呋喃中的溶液并剧烈搅拌。滴完后，升高温度至 20—25°，搅拌二小时。再在 30° 搅拌半小时，即依上法水解，分离，提取，干燥，蒸除溶剂。減压蒸餾获得产物（IV），沸点 114—116°/2mm，$n_D^{18}$1.5085，$d^{18}$0.9557，产率 55%（按 β-紫罗兰酮計算）。

分析：$C_{15}H_{22}O$

計算值%：C，82.5；　　H，10.1

实驗值%：C，82.9，82.7；　H，10.0，10.0

## 摘　　要

用乙炔与溴乙基鎂在四氫呋喃溶剂中反应以制得溴乙炔鎂。将此試剂在低温时与 α，β-不飽和酮起反应，制成几种烯炔醇，得到滿意的产率。这些产物是合成維生素甲的重要中間体。

## 参 考 文 献

[1] A. Favorskii, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **37**, 643 (1905); *Chem. Zentr.* **1905** II, 1018.
[2] G. Vavon, R. Dulou et N. Lozac'h, "*Manipulations de Chemie Organique*", Masson et Cie, Paris, 1946, p. 56.
[3] И. Н. Назаров, *Изв. АН СССР, ОХН*, 960 (1956).
[4] R. A. Raphael, *Acetylenic Compounds in Organic Synthesis*, p. 12, 1955.
[5] J. Cymerman, *et al.*, *J. Chem. Soc.* 90 (1945).
[6] V. Grignard & 周发岐, *Compt. rend.* **187**, 517 (1928); 周发岐, *Contrib. Inst. Chem. Natl. Acad. Peiping*, **1**, 127 (1934).
[7] E. R. H. Jones, *et al.*, *J. Chem. Soc.* 4767 (1956).
[8] O. Isler, *et al.*, *Helv. Chim. Acta*, **30**, 1911 (1947).
[9] I. Heilbron, *et al.*, *J. Chem. Soc.* 2032 (1949).
[10] W. Oroshnik, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 295 (1952); **71**, 2062 (1949); **67**, 1627 (1945).

# PREPARATION OF VINYLACETYLENIC ALCOHOLS BY ETHYNYL MAGNESIUM BROMIDE AND $\alpha,\beta$-UNSATURATED KETONES

Ou Kiun-Houo and Ting Xin-Ten
(*Department of Chemistry, Fu-Tan University*)

Abstract

Ethynylmagnesium bromide was prepared by reaction of acetylene with ethylmagnesium bromide in tetrahydrofuran. With this Grignard reagent and $\alpha$, $\beta$-unsaturated ketones at low temperature, we obtained several vinylacetylenic alcohols with satisfactory yields. These alcohols are important intermediates in the synthesis of vitamin A.