

· 研究简报 ·

7,7-二氯双环[4.1.0]庚烷与活性亚甲基化合物的反应

宣光荣 何宁德*

(绍兴文理学院化学系 绍兴 312000)

摘要 报道了 7,7-二氯双环[4.1.0]庚烷与某些活性亚甲基化合物阴离子在 THF 中,经光照得到的产物为单取代物.反应机理涉及 $S_{RN}1$ 过程.

关键词 7,7-二氯双环[4.1.0]庚烷 阴离子 电子转移 亲核取代

Reaction of 7,7-Dichlorobicyclo[4.1.0]heptane with Active Methylene Compounds

XUAN, Guang-Rong HE, Ning-De*

(Department of Chemistry, Shaoxing College of Arts and Science, Shaoxing 312000)

Abstract The anions of active methylene compounds react with 7,7-dichlorobicyclo[4.1.0]heptane in THF under irradiation to give monosubstituted products. The yields of the products decrease significantly in the presence of *p*-DNB or oxygen. The mechanism involves an $S_{RN}1$ process.

Keywords 7,7-dichlorobicyclo[4.1.0]heptane, anion, electron transfer, nucleophilic substitution

对自由基链式亲核取代反应($S_{RN}1$)已进行了大量的研究和评论^[1~5],但对脂肪族双环化合物的 $S_{RN}1$ 反应研究甚少. Meijs^[6]报道了 7,7-二溴双环[4.1.0]庚烷与 Ph_2P^- 在液氮中的反应,通过光照,暗反应和加自由基抑制剂 *t*-Bu₂NO 等反应,证实反应按 $S_{RN}1$ 机理进行. Meijs^[7]还研究了 7,7-二溴双环[4.1.0]庚烷与 $C_6H_5S^-$, $(CH_3)_3CC(O)CH_2^-$, $NCCH_2^-$, $CH_3CH_2CH_2CH_2S^-$ 的 $S_{RN}1$ 反应.

我们选择了丙二酸酯和乙酰乙酸乙酯的阴离子 **2**, **3** 与 7,7-二氯双环[4.1.0]庚烷(**1**) 在 25 °C THF 中光照 12 h 反应,结果见表 1、表 2.

1 结果与讨论

从表 1 看出,产物 **4** 的生成受光的催化,受对二硝基苯(*p*-DNB)的抑制,受 O₂ 的抑制. 已知 O₂ 是自由基的截捕剂,光照可以促进单电子转移反应^[8], *p*-DNB 是电子转移过程的抑制剂^[8],因此,7,7-二氯双环[4.1.0]庚烷与活性亚甲基化合物的反应机理可能是 $S_{RN}1$ 过程. 从表 2 的结果同样可

表 1 1 mmol **1** 与 3 mmol **2** 在 THF 中反应 12 h, 15 °C 的结果

Table 1 Results of reaction 1 mmol of **1** with 3 mmol of **2** in THF for 12 h at 15 °C

反应条件	产物产率/%		回收1/%
	4	5	
N ₂ , 250 W 卤钨灯	52.2	34.1	10.7
N ₂ 暗	10.3	37.7	47.0
N ₂ 灯光 10% <i>p</i> -DNB	12.4	35.5	45.3
N ₂ 灯光	15.2	36.7	40.1
O ₂ 灯光	5.8	32.1	55.7

表 2 1 mmol **1** 与 3 mmol **3** 在 THF 中反应 12 h, 15 °C 的结果

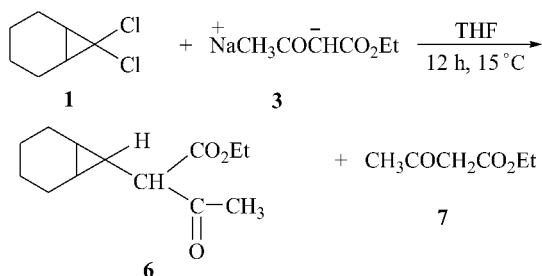
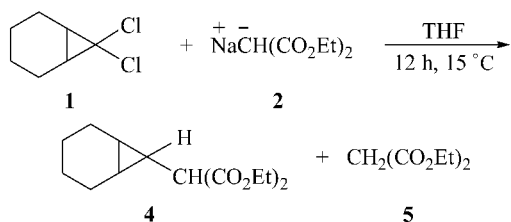
Table 2 Results of reaction 1 mmol of **1** with 3 mmol of **3** in THF for 12 h at 15 °C

反应条件	产物产率/%		回收1/%
	4	5	
N ₂ , 250 W 卤钨灯	63.1	18.5	13.4
N ₂ 暗	12.4	33.6	47.1
N ₂ 灯光 10% <i>p</i> -DNB	14.8	31.1	46.4
N ₂ 灯光	18.7	37.2	35.2
O ₂ 灯光	6.3	34.5	49.7

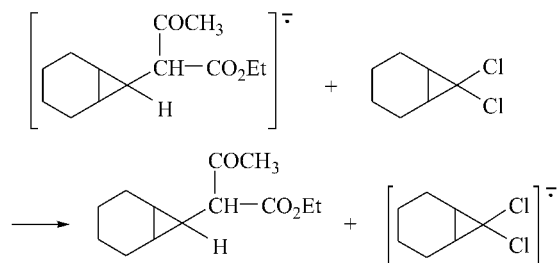
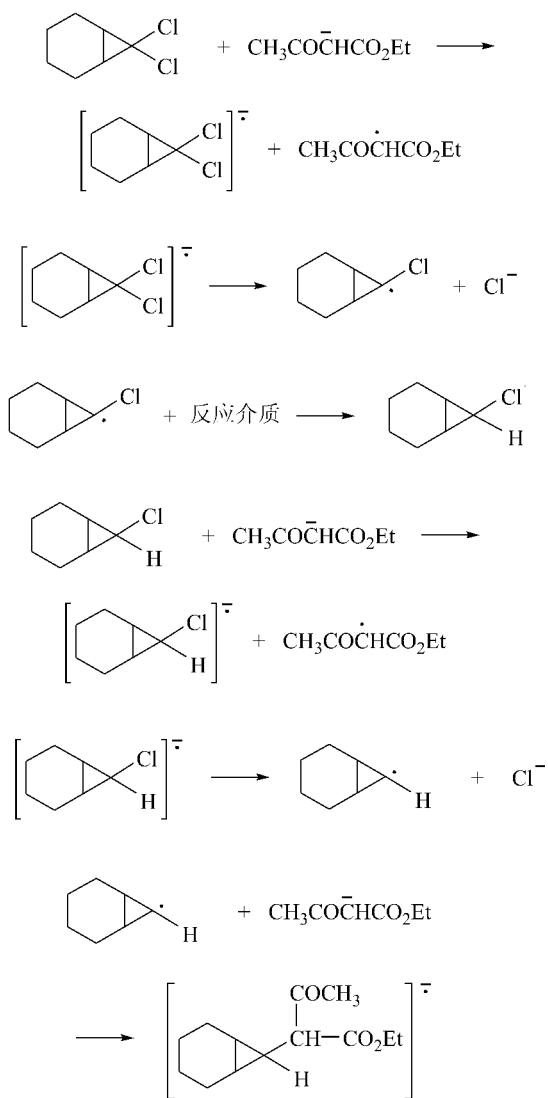
* E-mail: cooper-1977@sina.com

Received February 9, 2003; revised April 28, 2003; accepted May 19, 2003.

浙江省科学技术厅(No. 011110458)资助项目.



以看出产物 **6** 的生成受光激发, 受抑制剂的抑制, 产物 **6** 的生成同样经历 $S_{\text{RN}}1$ 过程. 以产物 **6** 的生成为例, 推断取代物生成的可能机理^[11]如下:



产物 **4** 形成的机理也相同.

2 实验部分

温度计未校正; IR 用 Perkin-Elmer 683 型仪测定; ^1H NMR 用 FX90Q 型仪测定, CCl_4 为溶剂, TMS 为内标, 250 W 卤钨灯由南京特种灯泡厂制造.

所用试剂为化学纯, 使用前经纯化, 试剂 **1** 按文献^[9]制备, *p*-DNB 按文献^[10]制备.

2.1 3 的制备

将新蒸馏出的乙酰乙酸乙酯 0.5 mol 置于 250 mL 无水 THF 中, 加入 0.45 mol NaH, 冷却后除去溶剂, 得乙酰乙酸乙酯的烯醇钠盐.

2 的制备与 **3** 相同.

2.2 活泼亚甲基化合物与 **1** 的反应

以 **1** 与 **3** 的反应为例:

(1) 氮保护下的反应 整个反应在通 N_2 下进行. 向三颈瓶中加入 3.0 mmol **3**, 25 mL 无水 THF, 1 mmol **1**, 搅拌反应 12 h, 加入 8 mL 0.5 mol/L 盐酸和水 20 mL 中止反应. 然后用乙醚萃取, 取少量萃取液, 除乙醚, 用活化过的薄层板分离得产物. 产物经元素分析, IR 及 ^1H NMR 等确证.

(2) 光照反应 步骤同(1), 距三颈瓶 10 cm 处用 250 W 卤钨灯照射, 然后加料反应.

(3) 氮保护下暗反应 步骤同(1), 但反应前先用铝箔包封三颈瓶, 置于暗箱中加料反应.

(4) 抑制反应 (A) 步骤同(1), 但不通氮气, THF 先通氧气 30 min, 在反应中连续通氧; (B) 操作同(1), 加底物前加 0.1 mmol *p*-DNB

1 与 **2** 的反应基本操作同上.

产物 **4**: ^1H NMR δ : 1.0~1.5 (m, 17H), 4.2 (q, J = 6.6 Hz, 4H, $2 \times \text{OCH}_2$), 3.7 (s, 1H, $\text{CH}(\text{CO}_2\text{R})_2$); IR (film) ν : 1755 (C=O), 1450 (C_6H_{12}), 1380, 1160 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$: C 66.14, H 8.66; found C 65.82, H 8.26.

产物 **5**: $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$. ^1H NMR δ : 3.3 (s, 2H, CH_2), 4.1 (q, J = 6.6 Hz, 4H, $2 \times \text{OCH}_2$), 1.1 (t, J = 5.6 Hz, 6H, $2 \times \text{CH}_3$); IR (film) ν : 1745 (C=O), 1380, 1160 cm^{-1} , 与文献^[11]相一致.

产物 **6**: ^1H NMR δ : 1.0~1.5 (m, 14H), 3.9 (s, 1H, CH), 2.05 (s, 3H, CH_3CO), 4.2 (q, J = 6.5 Hz, 2H, OCH_2); IR (film) ν : 1735 (C=O), 1450 (C_6H_{12}), 1385,

1160 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$: C 69.64, H 8.93; found C 69.86, H 9.01.

产物 **7**: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$. ^1H NMR δ : 3.4 (s, 2H, $\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{R}$), 2.0 (s, 3H, CH_3CO), 4.0 (q, $J = 6.6$ Hz, 2H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{R}$), 1.1 (t, $J = 5.6$ Hz, 3H, CH_3); IR (film) ν : 1738 ($\text{C}=\text{O}$), 1385, 1160, 1650 ($\text{C}=\text{C}$ 烯醇), 3000 (OH) cm^{-1} , 与文献 [11] 相一致.

References

- 1 Kornblum, N. *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.* **1975**, 14(11), 734.
- 2 Bunnett, J. F. *Acc. Chem. Res.* **1978**, 11(11), 413.
- 3 Beletskaya, I. P.; Drozd, V. N. *Usp. Khim.* **1979**, 48(5), 793.
- 4 Zhao, C.-X.; Jiang, X.-K. *Chin. J. Org. Chem.* **1983**, 3(6), 466 (in Chinese).
(赵成学, 蒋锡夔, 有机化学, **1983**, 3(6), 466.)
- 5 Chen, Q.-Y. *Chin. J. Org. Chem.* **1984**, 4(3), 165 (in Chinese).
(陈庆云, 有机化学, **1984**, 4(3), 165.)
- 6 Meijs, G. F. *Tetrahedron Lett* **1985**, 26(1), 105.
- 7 Meijs, G. F. *J. Org. Chem.* **1984**, 49(20), 3863.
- 8 Kerber, R. C.; Urry, G. W.; Kornblum, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 4520.
- 9 Makosza, M.; Wawryzniewicz, W. *Tetrahedron Lett.* **1969**, 53, 4659.
- 10 Hoagson, H. H.; Heyworth, F.; Ward, E. R. *J. Chem. Soc.* **1948**, (3), 1512.
- 11 Hong, L. *J. Hangzhou Univ.* **1989**, 16(2), 184.
(洪琳, 杭州大学学报, **1989**, 16(2), 184.)

(Y0302095 QIN, X. Q.; FAN, Y. Y.)