

双(α -次甲基羰基)化合物氧化反应的研究

邢兰敏 卢凤才

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘要: 几种双(α -次甲基羰基)化合物分别用两种氧化体系 DMSO 和 HBr 或 DMSO, HCl 和 KI, 进行氧化, 得到了相应的双(1,2-二羰基)化合物。对所得到的产物进行了元素分析、质谱和 ^1H 核磁共振谱测定。实验结果表明氧化产物的产量高, 操作简便, 原料价廉, 为大量制备这类化合物创造了条件。

叙词: 氧化, 二甲基亚砷(DMSO), 羰基化合物。

Study on the Oxidation of Bis(α -methylene carbonyl) Compounds

Xing Lanmin Lu Fengcai

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

Abstract: The oxidation of bis(α -methylene carbonyl) compounds was studied by using (i) DMSO and HBr or (ii) DMSO, HCl and KI as oxidizing agents. It is found that these reactions using DMSO with a suitable amount of HBr or HCl with KI result in higher yield and higher purity of bis(1,2-dicarbonyl) compounds as compared with the commonly used oxidizing agents, such as SeO_2 .

The yield and the melting points of these products as well as the elemental analysis, mass spectroscopy and NMR spectroscopy are reported in this paper.

Descriptor: oxidation, dimethyl sulfoxide(DMSO), carbonyl compounds.

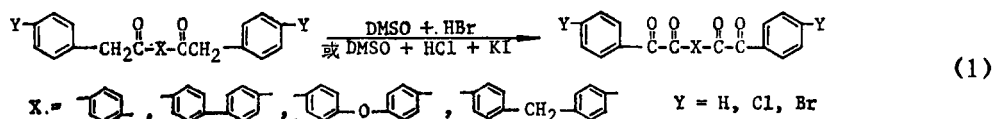
1957年, Korbium等^[1]发现, DMSO能顺利地 将 α -溴代酮氧化为 α -醛酮, 从此, DMSO 作为一种选择性氧化剂在有机合成中得到了应用。1968年, Schipper等^[2]报道了在 Br_2 或 HBr 催化下可以不经溴化物直接用 DMSO 将茛满二酮(1,3-Indandione)氧化为茛满三酮(Ninhydrin)。1977年, Furukawa等^[3]以 DMSO、碘和浓硫酸为氧化体系, 将某些含 α -次甲基羰基的化合物氧化为二酮和三酮。

关于用 DMSO 将 α -次甲基羰基化合物直接氧化为1,2-二羰基化合物的研究还不多, 而含双(α -次甲基羰基)化合物的氧化, 一般仍用 SeO_2 作氧化剂, 至于用 DMSO 和 HBr 进行氧化则未见报道。作者^[4,5]于1980年将 DMSO

和 HBr 用于1,4-双(苯乙酰基)苯的氧化, 得到的1,4-双(苯乙二酮)苯在实试室和扩试中的产率均较高。双(1,2-二羰基)化合物是杂环高聚物的单体之一, 本文用两种氧化体系使几种含双(α -次甲基羰基)的化合物氧化。第一种氧化体系是 DMSO 和 HBr, 用符号(i)表示, 第二种氧化体系是 DMSO、HCl 和 KI, 用符号(ii)表示。氧化体系(ii)直接用于 α -次甲基羰基化合物的氧化也未见文献报道。本文描述的起始物、产物的结构式和反应式见式1。

反应的起始物、产物及产率见表1。反应中的 DMSO 既是试剂又是溶剂, KI 的用量仅

1982年12月6日收到。



为双(α -次甲基羰基)化合物克分子数的 3% 左右, 当扩大双(α -次甲基羰基)化合物的投料量时, KI 的绝对用量不需要按比例增加, 它的相对用量可降低至 0.3~0.4%, DMSO 不需要处理, 反应时间短, 操作简便, 反应一步完成。

所得双(1,2-二羰基)化合物重结晶后产率为 74~85%。所用试剂较文献中常采用的 SeO_2 价格便宜, 且避免了元素 Se 对产物的污染。故文中所采用的氧化方法具有实用意义。

Schipper 等^[2]曾报道过类似反应的历程,

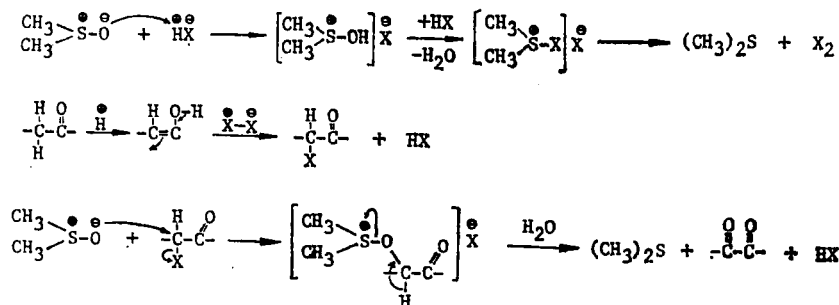
表 1 起始物、产物及产率

(Initial material, product and yield)

起始物	编号	氧化产物 结 构 式	产率% ^a	
			(i)	(ii)
1,4-($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}$) ₂ C_6H_4	1	1,4-($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCO}$) ₂ C_6H_4	—	80.4
(4- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_4$) ₂ -	2	(4- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOC}_6\text{H}_4$) ₂ -	85	84
(4- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_4$) ₂ -O	3	(4- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOC}_6\text{H}_4$) ₂ -O	74	75
(4- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_4$) ₂ -CH ₂	4	(4- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOC}_6\text{H}_4$) ₂ -CH ₂	86	81
1,4-(4'- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CO}$) ₂ C_6H_4	5	1,4-(4'- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COCO}$) ₂ C_6H_4	74	76
(4-[4'- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CO}$] C_6H_4) ₂ -O	6	(4-[4'- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COCO}$] C_6H_4) ₂ -O	77	79
(4-[4'- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CO}$] C_6H_4) ₂ -O	7	(4-[4'- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COCO}$] C_6H_4) ₂ -O	80	83
4- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$	8	4- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$	67	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$	9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOC}_6\text{H}_5$	—	80

a (i)和(ii)系两种不同氧化体系。

根据我们的实验结果, 对本文所述反应的历程可描述如下:



由上式可见, 溶液中的卤化氢首先被 DMSO 氧化为卤素, 后者使 α -次甲基羰基化合物发生 α -卤代反应, 生成 α -卤代羰基化合物, 随后, DMSO 与 α -卤代羰基化合物进行 Kornblum 反应得到 1,2-二羰基化合物。用氢氯酸进行反应时需加催化量的 KI, 反应在

10~30 min 内便可完成, 可能是二者生成的碘化氢参加了反应, 因为碘化氢比氯化氢更容易被 DMSO 氧化。

表 2 列出了所得各种双(1,2-二羰基)化合物的熔点、元素分析值, 以及用第二种氧化体系所得到产物的 MS 和 NMR 数据。

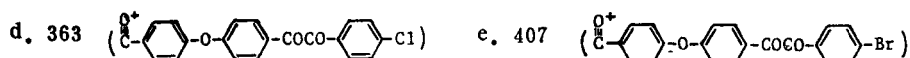
表 2 氧化产物的分析数据
(Analytic data of oxidative products)

产物	m.p. ^a (°C)	元素分析% ^b				MS ^c M ⁺ (m/z)	¹ H NMR δ ppm ^e (CDCl ₃ , TMS)	文献
		C	H	Cl	Br			
1	125~126 (ii)	77.09 (ii)	4.13 (ii)	—	—	342	7.50(t, 4H); 7.64(t, 2H);	[4] [6]
	(125~126)	(77.18)	(4.12)				7.92(d, 4H); 8.07(s, 4H).	
2	205~206 (i)	80.38 (i)	4.37 (i)			418	7.52(t, 4H); 7.68(t, 2H);	[7]
	205~206 (ii)	80.45 (ii)	4.34 (ii)	—	—		7.75(d, 4H); 7.99(d, 4H);	
	(205~206)	(80.37)	(4.34)				8.08(d, 4H).	
3	106~107 (i)	77.57 (i)	4.21 (i)			434	7.13(d, 4H); 7.49(t, 4H);	[7]
	105~106 (ii)	78.29 (ii)	4.13 (ii)	—	—		7.64(t, 2H); 7.92(d, 4H);	
	(106.4~107.4)	(77.41)	(4.18)				7.99(d, 4H).	
4	145~146 (i)	80.74 (i)	4.67 (i)			432	4.11(s, 2H); 7.26(d, 4H);	[7]
	143.5~144 (ii)	80.73 (ii)	4.60 (ii)	—	—		7.46(t, 4H); 7.60(t, 2H);	
	(144~144.5)	(80.54)	(4.66)				7.84(d, 4H); 7.92(d, 4H).	
5	277~278 (i)	64.36 (i)	2.95 (i)	16.93 (i)		410	—	[8]
	276~277.5 (ii)	64.11 (ii)	2.90 (ii)	17.31 (ii)	—			
	(273~274)	(64.25)	(2.94)	(17.24)				
6	171~172.5 (i)	67.34 (i)	3.17 (i)	13.95 (i)		363 ^d	7.11(d, 4H); 7.46(d, 4H);	—
	171~172 (ii)	66.58 (ii)	3.15 (ii)	14.09 (ii)	—		7.89(d, 4H); 7.97(d, 4H).	
	—	(66.81)	(3.20)	(14.08)				
7	192~193 (i)	57.10 (i)	2.84 (i)		27.10 (i)	407 ^e	7.10(d, 4H); 7.62(d, 4H);	[9]
	192~193 (ii)	57.12 (ii)	2.68 (ii)	—	27.12 (ii)		7.80(d, 4H); 7.96(d, 4H).	
	(192~193)	(56.78)	(2.72)		(26.98)			
8	102~102.5 (i)	83.78 (i)	4.98 (i)		—	—	—	[10]
	(105)	(83.89)	(4.93)					

(续表 2)

9	93~93.5 (ii) (94~95)	80.22 (ii) (79.98)	4.71 (ii) (4.76)	—	—	210	7.47(t, 4H); 7.60(t, 2H); 7.95(d, 4H).	[11]
---	----------------------------	--------------------------	------------------------	---	---	-----	---	------

a. 括号内为文献值。b. 括号内为计算值。c. 用第二种氧化体系所得到的结果。



实验部份

本文起始物——双(α-次甲基羰基)化合物全部自制。

第一种氧化体系(DMSO 和 HBr) 以 4,4'-双(苯乙酰基)联苯和 4,4'-双(对氯苯乙酰基)联苯醚的氧化为例:

在装有搅拌和蒸馏装置的三颈瓶中加入 3.90g(0.01 mol) 4,4'-双(苯乙酰基)联苯、60 ml DMSO 和 40 ml 冰醋酸, 将 4.20g(40%, 0.02 mol) 氢溴酸加入搅拌着的混合物中, 在沸水浴上加热, 有硫醚蒸出, 加热 1.5~2.0 h 后, 硫醚逐渐减少, 停止反应。将反应物倒入 200 ml 水中进行水解, 过滤, 得到黄色固体 2, 用水洗至中性, 干燥后重 4.14g(99%)。用乙酸乙酯重结晶得纯产物 3.55g(85%), m.p. 205~206°C。

在 50ml 三颈瓶中加入 0.475g(0.001 mol) 4,4'-双(对氯苯乙酰基)联苯醚、0.203g(40%, 0.001 mol) 氢溴酸、15 ml DMSO, 在缓慢搅拌下回流 1h, 将反应物倒入 80 ml 水中, 析出黄白色固体 6, 用水洗涤, 干燥后重 0.495g(98%), 用苯-无水乙醇重结晶得纯产物 0.39g(77.5%), m.p. 171.5~172.5°C。

第二种氧化体系(DMSO + HCl + KI) 以 1,4-双(苯乙酰基)苯和 4,4'-双(对溴苯乙酰基)联苯醚的氧化为例:

在装有搅拌和回流装置的三颈瓶中加入 0.314g(0.001 mol) 1,4-双(苯乙酰基)苯、0.005g KI (3.01×10^{-5} mol)、15 ml DMSO 和 1 ml(36~38%) 盐酸。回流 30 min 后, 将反应

物倒入 5 ml 盐酸和 80 ml 水的溶液中水解, 滤出黄色固体 1, 用水洗至中性。干燥后重 0.325g(95%)。用无水乙醇重结晶得纯产物 0.275g(80.4%), m.p. 125~126°C。

取 0.564g(0.001 mol) 4,4'-双(对溴苯乙酰基)联苯醚, 用同样方法进行氧化, 得到淡黄色固体 7, 重 0.58g(98%), 用苯-无水乙醇重结晶, 得纯产物 0.492g(83%), m.p. 192~193°C。

用上述两种氧化体系氧化 4,4'-双(苯乙酰基)联苯醚时, 水解后析出的产物 3 有时为粘稠状, 但是, 用乙醇重结晶后仍可得到黄色结晶, 产率在 70% 以上。

参考文献

- [1] Kornblum, N., Powers, J. W., Anderson, G. J., Jones, W. J., Larson, H. O., Levand, O. and Weaver, W. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, 79, 6562.
- [2] Schipper, E., Cinnamon, M., Rascher, L., Chiang, Y. H. and Oroshnir, W., *Tetrahedron Lett.*, 1968, 6201.
- [3] Furukawa, N., Akasaka, T., Aida, T. and Oae, S., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1977, 1, 372.
- [4] 卢凤才、睦秀楣、王百庚、张金彪、邢兰敏、王玉兰、高元明、白璐娜, 高分子通讯, 1980, 146.
- [5] 卢凤才、王玉兰、邢兰敏, 高分子通讯, 1981, 319.
- [6] Schmitt, J., Comoy, P., Boitard, J. and Suquet, M., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1956, 636.
- [7] Ogliaruso, M. A., Shadoff, L. A. and Becker, E. I., *J. Org. Chem.*, 1963, 28, 2725.
- [8] 孙猛、陈文基、金瑚珍、杨玉良, 高分子通

(下转第 425 页)

- [14] Paquette, L. A., Malpass, J. R. and Barton T. J., *ibid.*, 1969, 91, 4714.
Kitching, W., Henzel, K. A. and Paquette, L. A., *ibid.*, 1975, 97, 4643.
Paquette, L. A., Jacobsson, U. and Ley, S. V., *ibid.*, 1976, 98, 152.
- [15] Sugimura, Y., Soma, N. and Kishida, Y., *Tetrahedron Lett.*, 1971, 91.
Oda, M., Kayama, Y., Miyazaki, H. and Kitahara, Y., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1975, 14, 418.
- [16] Kaesz, H. D., Winstein, S. and Kreiter, C. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, 88, 1319.
Aumann, R. and Winstein, S., *Tetrahedron Lett.*, 1970, 903.
- [17] Willner, I., Minsky, A. and Rabinovitz, M., *J. Org. Chem.*, 1979, 44, 4440.
- [18] Warner, P. and Winstein, S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 1284.
- [19] Ahlberg, P., Harris, D. L., and Winstein, S., *ibid.*, 1970, 92, 2146, 4454.
Ahlberg, P., Harris, D. L., Roberts, M., Warner, P., Seidl, P., Sakai, M., Cook, D., Diaz, A., Dirlam, J. P., Hamberger, H. and Winstein, S., *ibid.*, 1972, 94, 7063.
Paquette, L. A., *J. Org. Chem.*, 1975, 40, 700.
- [20] Schröder, G., Prange, U., Putze, B., Thio, J. and Oth, J. F. M., *Chem. Ber.*, 1971, 104, 3406.
Schröder, G., Prange, U. and Oth, J. F. M., *ibid.*, 1972, 105, 1854.
Groves, J. T. and Ma, K. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 4434.
- [21] Winstein, S., Moshuk, G., Rieke, R. and Ogliaruso, M., *ibid.*, 1973, 95, 2624.
Barfield, M., Bates, R. B., Beavers, W. A., Blacksberg, I. R., Brenner, S., Mayall, B. I. and McCulloch, C. S., *ibid.*, 1975, 97, 900.
Ley, S. V. and Paquette, L. A., *ibid.*, 1974, 96, 6670.
Paquette, L. A., Ley, S. V., Traynor, S. G., Martin, J. T., Geckle, J. M., *ibid.*, 1976, 98, 8162.
- [22] Moshuk, G., Petrowski, G. and Winstein, S., *ibid.*, 1968, 90, 2179.
- [23] Böll, W. A., *Tetrahedron Lett.*, 1968, 5531.
- [24] Oth, J. F. M., Smith, D. M., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1973, 12, 327.
- [25] Doering, W. von E., Laber, G., Vonderwahl, R., Chamberlain, N. F. and Williams R. B., *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, 78, 5448.
Wehner, R. and Günther, H., *ibid.*, 1975, 97, 923.
- [26] Traetteberg, M., *ibid.*, 1964, 86, 4265.
Noble, W. J. Ic, "Highlights of Organic Chemistry", Ed by Gassman, P. G., Vol. 3, p. 402, Marcel Dekker, INC., N. Y., 1974.
Stohrer, W. D., Daub, J., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1974, 13, 86.
- [27] Paquette, L. A., Wingard, R. E., Jr. and Russell, R. K., *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, 4739.
Paquette, L. A., Liao, C. C., Burson, R. L., Wingard, R. E., Jr., Shih, C. N., Fayos, J. and Clardy, J., *ibid.*, 1977, 99, 6935.
Paquette, L. A., Wallis, T. G., Kempe, T., Christoph, G. G., Springer, J. P. and Clardy, J., *ibid.*, 1977, 99, 6946.
Vogel, E., Brinker, U. H., Nachtkamp, K., Wassen, J. and Müllen, K., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1973, 12, 758.
- [28] Heilbronner, E., Gleiter, R., Hoshi, T., Meijere, A., *Helv. Chim. Acta*, 1973, 56, 1594.
Bischof, P., Bosse, D., Gleiter, R., Kukla, M. J., Meijere, A. and Paquette, L. A., *Chem. Ber.*, 1975, 108, 1218.
Stevens, E. D., Kramer, J. D. and Paquette, L. A., *J. Org. Chem.*, 1976, 41, 2266.
- [29] Counotte-Potman, A., Van der Plas, H. C. and Van Veldhuizen, B., *ibid.*, 1981, 46, 2138.

(上接第 425 页)

- 讯, 1982, 150.
- [9] Hergenrother, P. M., *Macromolecules*, 1974, 7, 575.
- [10] Gomberg, M. and Van Natta, F. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, 51, 2244.
- [11] Gilman, H., "Org. Syn." Coll. Vol. 1, p. 87, John Wiley & Sons Inc., London, 1951.