

·研究简报·

## 氢氧化铯催化下,二芳基二硒醚对端炔的加成:高选择性合成(*Z*)-1,2-二芳硒基烯

曾纪朝<sup>a, b</sup> 卢锐亮<sup>a</sup> 许新华<sup>\* a</sup> 方敬坤<sup>a</sup> 周冰<sup>a</sup> 张秋林<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> 湖南大学化学化工学院 长沙 410082)

(<sup>b</sup> 邵阳学院化学系 邵阳 422000)

**摘要** 氢氧化铯催化下,以商业 THF 作溶剂,端炔与二芳基二硒醚在氮气保护下 25 或 35 °C 时反应,立体选择地生成(*Z*)-1,2-二芳硒基烯。

**关键词** 立体选择合成,二芳基二硒醚,氢氧化铯, (*Z*)-1,2-二芳硒基烯

## Highly Selective Synthesis of (*Z*)-1,2-Bis(arylseleno)-1-alkenes via Addition of Diaryl Diselenides to Terminal Acetylenes Catalyzed by Cesium Hydroxide

ZENG, Ji-Chao<sup>a, b</sup> LU, Rui-Liang<sup>a</sup> XU, Xin-Hua<sup>\* a</sup>

FANG, Jing-Kun<sup>a</sup> ZHOU, Bing<sup>a</sup> ZHANG, Qiu-Lin<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082)

(<sup>b</sup> Department of Chemistry, Shaoyang University, Shaoyang 422000)

**Abstract** Cesium hydroxide effectively catalyzed the addition of diaryl diselenides to terminal acetylenes in commercial THF under N<sub>2</sub> at 25 or 35 °C to give exclusively (*Z*)-1,2-bis(arylseleno)-1-alkenes in high yields.

**Keywords** stereoselective synthesis, diaryl diselenide, cesium hydroxide, (*Z*)-1,2-bis(arylseleno)-1-alkene

氢氧化铯是无机超强碱,它能夺去端炔上的氢而产生稳定炔负离子,这种炔负离子与亲电的酮、醛反应生成相应的炔醇已有报道<sup>[1,2]</sup>,但是与亲电的杂原子反应形成碳杂键还未见报道。碳杂键的形成是合成杂原子有机化合物的主要途径,所以研究无机超强碱催化下的碳杂键形成反应,有可能开辟一个合成杂原子有机化合物的新领域,不论在理论上还是在应用上都具有重要意义。

有机硒化合物由于硒的生理活性及其在合成转化中作用,近十多年来倍受有机化学家和药物学家的关注<sup>[3~14]</sup>。在有机硒化学中,1,2-二芳硒基烯是重要的中间体。1,2-二芳硒基烯的合成方法一般是通过二硒醚对炔烃的加成,主要包括:光或热引发的自由基加成<sup>[15~19]</sup>,铯或碱催化加成<sup>[20~23]</sup>。自由基引发的加成主要生成 *E* 式产物,铯催化下的加成主要得到 *Z* 式产物。上述这些方法必须在加热条件下才能有效的进行,特别是热引发的加成,需要加热到 150~180 °C。有些方法由于温度较高,常常存在着与之竞争的热

反应,所以有一定的异构体存在。碱如乙醇钠或 2-甲基丁醇钠催化的加成,在室温下,溶剂不论是四氢呋喃还是乙醇,不能发生加成反应,都只产生催化剂量的炔硒醚。只有在回流的乙醇中,加成反应才发生。由于温度较高,生成的二取代芳硒基烯常常发生异构化,产物是由 *Z* 式、*E* 式及 *gem* 式组成的混合物,同时在此温度下,芳硒负离子也可发生对端炔的亲核加成,产生一取代芳硒基烯。本文报道在温和条件下,氢氧化铯催化端炔与二芳基二硒醚反应,高选择性的生成 (*Z*)-1,2-二芳硒基烯。

### 1 实验

#### 1.1 仪器与试剂

<sup>1</sup>H NMR (以 TMS 为内标), <sup>13</sup>C NMR (以 TMS 为内标) 和 <sup>77</sup>Se NMR (CH<sub>3</sub>SeSeCH<sub>3</sub> 作内标) 用 BRUKER AC-P500 型仪测定,质谱由 GC-17A, QP-5000 测定。溶剂四氢呋喃未加处理,

\* E-mail: xhx1581@21cn.com

Received February 23, 2004; revised April 19, 2004; accepted June 9, 2004.

国家自然科学基金(No. 20372020)资助项目。

硅胶为青岛海洋化工厂产品,氢氧化铯从 Aldrich 公司购买。

## 1.2 合成

将 10 mL 四氢呋喃、1.2 mmol 端炔、1.0 mmol 二芳基二硒醚及 0.2 mmol 氢氧化铯加入到 50 mL 圆底烧瓶中,在氮气的保护下于 25 °C 或 35 °C 搅拌。TLC 跟踪反应,直到二芳基二硒醚完全反应。旋转去掉溶剂四氢呋喃,用石油醚 50 mL 稀释,加入 10 mL 水,将有机相旋转去掉溶剂后的剩余物通过柱层析纯化,用石油醚/乙醚 (30/1, V/V) 作洗脱剂,得产物。

化合物 **3a**<sup>[24]</sup>: <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 Hz) δ: 4.15 (d, J = 0.8 Hz, 2H), 7.26 ~ 7.33 (m, 6H), 7.40 (t, J = 0.8 Hz, 1H), 7.53 ~ 7.76 (m, 4H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 Hz) δ: 67.389, 124.628, 126.584, 130.109, 130.189, 132.168, 132.891, 133.416, 137.693, 137.868; MS (70 eV) m/z (%): 370 (M<sup>+</sup>, 46.5), 293 (6.3), 234 (12.5), 195 (35.2), 183 (51.5), 157 (71.4), 133 (22.2), 115 (31.9), 104 (36.8), 77 (100), 51 (40.5)。

化合物 **3b**: <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 Hz) δ: 2.33 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 4.10 (s, 2H), 7.10 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.12 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.29 (s, 1H), 7.45 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.47 (d, J = 8.0 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 Hz) δ: 21.116, 67.401, 124.639, 126.584, 130.109, 130.189, 132.177, 132.949, 133.423, 137.720, 137.887; MS (70 eV) m/z (%): 398 (M<sup>+</sup>, 254), 209 (28.3), 197 (41.7), 182 (18.6), 171 (40.6), 129 (12.1), 115 (18.1), 91 (100), 65 (24.6), 55 (17.5), 39 (19.4)。Anal. calcd for C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>OSe<sub>2</sub>: C 51.52, H 4.55; found C 51.44, H 4.59。

化合物 **3c**: <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 Hz) δ: 3.28 (s, 3H), 3.96 (d, J = 1.2 Hz, 2H), 7.26 ~ 7.32 (m, 6H), 7.36 (t, J = 1.2 Hz, 1H), 7.54 ~ 7.60 (m, 4H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 Hz) δ: 57.913, 76.680, 127.419, 127.686, 128.874, 129.095, 129.235, 129.308, 130.517, 132.613, 133.067, 133.294; MS (70 eV) m/z (%): 384 (M<sup>+</sup>, 31.3), 225 (6.2), 195 (39.3), 157 (40.1), 147 (31.4), 131 (5.2), 115 (47.1), 102 (11.1), 91 (11.9), 77 (52.2), 45 (100)。Anal. calcd for C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>OSe<sub>2</sub>: C 50.26, H 4.19; found C 50.33, H 4.17。

化合物 **3d**: <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 Hz) δ: 2.33 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 3.26 (s, 3H), 3.91 (s, 3H), 7.10 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.13 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.26 (s, 1H), 7.45 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.47 (d, J = 8.4 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 Hz) δ: 21.138, 57.823, 76.505, 124.974, 126.817, 129.060, 130.029, 130.087, 137.778, 132.971, 133.139, 133.372, 137.552; MS (70 eV) m/z (%): 412 (M<sup>+</sup>, 25.4), 260 (3.7), 225 (8.1), 209 (52.7), 195 (4.8), 182 (11.0), 161 (25.6), 145 (4.0), 129 (31.1), 115 (13.2), 91 (77.0), 69 (31.4), 57 (13.0), 45 (100)。Anal. calcd for C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>OSe<sub>2</sub>: C 52.68, H 4.88; found C 52.54, H 4.91。

化合物 **3e**: <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 Hz) δ: 4.57 (d, J = 0.8 Hz, 2H), 6.79 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 6.93 (t, J = 7.2

Hz, 1H), 7.23 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 7.28 ~ 7.29 (m, 6H), 7.47 (s, 1H), 7.49 ~ 7.51 (m, 2H), 7.57 ~ 7.60 (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 Hz) δ: 72.062, 114.822, 121.100, 127.130, 127.596, 128.529, 129.286, 129.315, 129.344, 130.437, 132.622, 132.731, 134.093, 157.902; MS (70 eV) m/z (%): 446 (M<sup>+</sup>, 5.5), 353 (4.4), 275 (5.5), 237 (16.7), 211 (1.6), 195 (100), 171 (5.1), 157 (21.4), 131 (9.5), 115 (65.9), 91 (12.7), 77 (50.9), 51 (24.6), 39 (24.6)。Anal. calcd for C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>OSe<sub>2</sub>: C 56.76, H 4.05; found C 56.84, H 4.03。

化合物 **3f**: <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 Hz) δ: 2.33 (s, 6H), 4.53 (s, 2H), 6.78 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 6.92 (t, J = 6.8 Hz, 1H), 7.09 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 7.20 ~ 7.25 (m, 2H), 7.38 (m, 3H), 7.48 (d, J = 6.8 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 Hz) δ: 21.466, 72.317, 115.200, 121.362, 124.989, 127.101, 127.472, 129.643, 130.400, 130.437, 133.350, 133.554, 133.809, 138.004, 138.121, 158.324; MS (70 eV) m/z (%): 474 (M<sup>+</sup>, 7.9), 381 (2.8), 289 (13.9), 248 (6.8), 220 (8.7), 209 (96.8), 182 (7.1), 171 (20.5), 145 (1.6), 129 (18.4), 105 (10.3), 91 (100), 77 (13.5), 65 (30.9), 39 (16.7)。Anal. calcd for C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>OSe<sub>2</sub>: C 58.47, H 4.66; found C 58.55, H 4.70。

化合物 **3g**<sup>[23]</sup>: <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 Hz) δ: 7.07 (s, 1H), 7.21 ~ 7.34 (m, 9H), 7.42 ~ 7.50 (m, 6H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 Hz) δ: 126.051, 127.407, 128.255, 128.290, 128.603, 129.160, 129.243, 132.095, 133.020; MS (70 eV) m/z (%): 416 (M<sup>+</sup>, 46.5), 259 (41.3), 234 (6.3), 178 (100), 157 (76.2), 117 (7.1), 102 (32.5), 77 (70.3), 51 (40.5)。

## 2 结果与讨论

在上述条件下反应,几乎得到定量的(Z)-1,2-二芳基硒烯。其结构通过 NOE 实验和 <sup>77</sup>Se NMR 确定<sup>[23]</sup>。如化合物 **3c** 中 CH<sub>2</sub> 与双键上 H 有 NOE 效应,当用干扰场干扰双键上 H 时 CH<sub>2</sub> 积分有 6% 的增强。化合物 **3c** 的 <sup>77</sup>Se NMR 为 δ 391.505 和 437.985, J<sub>Se-Se</sub> = 78 Hz。这些事实都表明 1,2-二芳基硒烯为(Z)-式结构。炔烃中含有羟基对反应条件没有影响,而羧酸酯基和酰氧基被水解。反应结果见表 1。

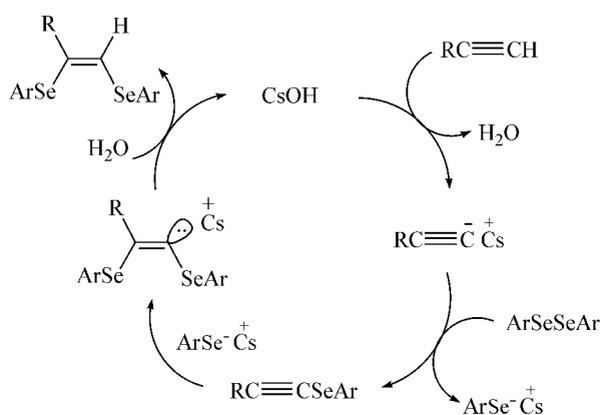
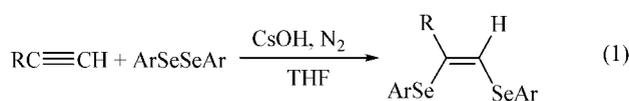
反应见 Eq. 1,形成 1,2-二芳基硒烯的机理表示如 Scheme 1 所示。

在催化循环中,炔负离子进攻二硒醚中硒原子形成炔硒醚,同时产生亲核的硒负离子,随后又亲核进攻炔硒醚,从而形成加成产物(Z)-1,2-二芳基硒烯。将苯硒酚与氢氧化铯反应产生的 PhSeCs 与炔硒醚混合,实验表明它在 25 °C 或 35 °C 时可有效地反应生成(Z)-1,2-二芳基硒烯。在此条件下,(Z)-1,2-二芳基硒烯也不发生异构化。将 PhSeCs 与端炔混合,在此温度下不发生加成反应。

表 1 反应条件与产物的产率

Table 1 Conditions and yields of reaction

Compd.	R	Ar	T/°C	t/h	Yield/%
3a	HOCH <sub>2</sub>	Ph	25	1	89
3b	HOCH <sub>2</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	25	1	85
3c	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>	Ph	35	2	92
3d	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	35	2	94
3e	PhOCH <sub>2</sub>	Ph	35	2	93
3f	PhOCH <sub>2</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	35	2	90
3g	Ph	Ph	35	3	95
3h	TsOCH <sub>2</sub>	Ph	25	3	—
3i	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Ph	25	3	—



Scheme 1

上述反应必须在惰性气体保护下进行.如在空气中室温下进行,会得到炔硒醚和(*Z*)-1,2-二芳硒基烯的混合物.反应温度越低,炔硒醚的含量越多.

炔负离子  $\text{RC}\equiv\text{CM}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Mg}$ ) 是很强的亲核试剂,它亲核进攻二硒醚形成炔硒醚,需要的活化能很少<sup>[23]</sup>,所以这一反应是很容易发生的.在室温甚至低温下就能有效的进行.但是由  $\text{ArSeM}$  亲核进攻烷炔硒醚需要活化能比第一步反应要高,这一反应一般要在较高的温度下才能进行.  $\text{ArSeNa}$  亲核进攻烷炔硒醚必须在回流的乙醇中才能发生<sup>[23]</sup>,而  $\text{ArSeCs}$  在室温或稍高一点就能有效地发生.这表明  $\text{ArSeCs}$  中  $\text{ArSe}^-$  具有较强的亲核性.这是由于铯离子体积较大,硒负离子与铯离子之间静电引力较少之缘故.

温和的反应条件使加成反应具有高的立体和区域选择性,不需无水条件,使实验操作简单.这一方法为(*Z*)-1,2-二芳硒基烯的合成提供了一条新的有效的途径.

既然硒与铯形成的离子键,硒负离子表现出较高的亲核性.可以预料,杂原子与铯形成的离子键,杂负离子也会有较高的亲核性,那么它们所进行的亲核加成或亲核取代所需活化能必定较低,即可以在较温和的条件下发生.这可将有效地避免热反应的竞争,从而可减少甚至消除由热反应引起

的副产物.而目前文献所报道的碳杂键的形成反应,许多是要在无水条件及较高的温度下才能进行,这些严重地制约了它们的应用,特别是扩大制备规模与工业化生产.所以由本文研究的结果有可能发展为一个形成碳杂键的新方法.

## References

- 1 Tzailis, D.; Knochel, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 1643.
- 2 Back, T. G.; Bethell, R. J.; Parvez, M.; Wehrli, D. J. *Org. Chem.* **1998**, *63*, 7908.
- 3 Ma, S.-M.; Hao, X.-S.; Huang, X. *Chem. Commun.* **2003**, 1082.
- 4 Huang, X.; Duan, D.-H.; Zheng, W.-X. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1958.
- 5 Huang, X.; Xie, M.-H. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8895.
- 6 Xu, X.-H.; Liu, W.-Q. *Chin. Chem. Lett.* **2002**, *13*, 283.
- 7 Di, X.-W.; He, X.-W.; Zeng, X.-S. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 1854 (in Chinese).  
(狄晓威,何锡文,曾宪顺,化学学报, **2003**, *61*, 1854.)
- 8 Han, K.-F.; Xia, Y.; Wei, Y.-G.; Guo, H.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 724 (in Chinese).  
(韩克飞,夏芸,魏永革,郭洪猷,化学学报, **2003**, *61*, 724.)
- 9 Comassto, J. V. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *253*, 131.
- 10 Liu, W.-Q.; Huang, R.-X.; Xu, X.-H. *Chin. J. Org. Chem.* **2003**, *23*, 286 (in Chinese).  
(刘文奇,黄荣新,许新华,有机化学, **2003**, *23*, 286.)
- 11 Fukuzawa, S.; Fujinami, T.; Sakai, S. *Chem. Lett.* **1990**, 927.
- 12 Yu, M. X.; Zhang, Y. M.; Bao, W. L. *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 609.
- 13 Zhang, Y. F.; Bao, W. L.; Zhang, Y. M. *Synth. Commun.* **2000**, 1731.
- 14 Tingoli, M.; Tiecco, M.; Testaferri, L.; Balducci, R. *Synlett* **1993**, 211.
- 15 Dabdoub, M. J.; Egnini, M. L.; Guerreor, P. G. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 61.
- 16 Braga, A. L.; Reckzieged, A. M. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 393.
- 17 Comassto, J. V.; Silverira, C. C. *Synth. Commun.* **1986**, 283.
- 18 Raga, A. L.; Silverira, C. C.; Reckziegel, A. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8041.
- 19 Back, T. G.; Krishna, M. V. *J. Org. Chem.* **1988**, *52*, 2533.
- 20 Ogawa, A.; Yokoyama, H.; Yokoyama, K.; Masawaki, T.; Kambe, N.; Sonoda, N. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5721.
- 21 Ogawa, K.; Sekiguchi, M.; Shibuya, H.; Kuniyasu, H.; Takami, N.; Ryu, I.; Sonoda, N. *Chem. Lett.* **1991**, 2241.
- 22 Kuniyasu, H.; Ogawa, A.; Miyazaki, S. I.; Ryu, I.; Kambe, N.; Sonoda, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9796.
- 23 Johaansen, I. b.; Henriksen, L.; Eggert, H. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1657.
- 24 Ananikov, V. P.; Beletskaya, I. P.; Aleksandrov, G. G.; Eremenko, I. L. *Organometallics* **2003**, *22*, 1414.