1,1-二氯环丙烷化合物和金属钠的反应

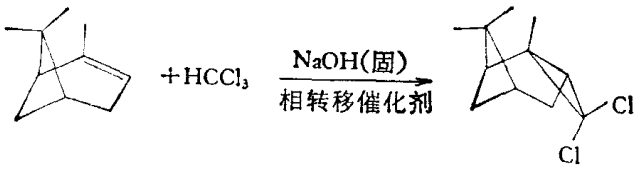
陶凤岗　许临晓　徐积功

（复旦大学化学系，上海）

7,7-二溴双环[4,1,0]庚烷及其类似化合物与烷基锂反应形成三员环卡宾中间体以后，可以进行分子内插入反应，生成双环丁烷衍生物[1]. 这一反应常用于制备一些用其它方法难于合成的高张力多环化合物. 以金属钠为试剂，与1,1-二溴环丙烷反应经卡宾中间体重排成丙二烯衍生物已有报道[2]，但与1,1-二氯环丙烷的类似反应却被认为相当困难. 同时，利用金属钠和1,1-二卤环丙烷衍生物的反应进行分子内插入反应的研究工作尚未见诸文献报道.

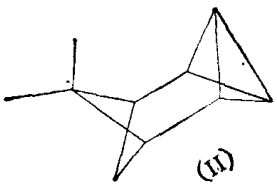
我们用α-蒎烯和二氯卡宾的加成物——3,3-二氯-2,7,7-三甲基三环[4,1,1,$0^{2,4}$]辛烷(I)与金属钠反应，得到了相应的分子内插入反应产物，结果令人满意.

(I)由相转移催化反应制得[3].

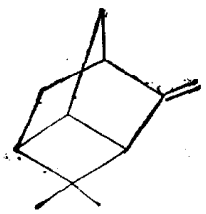


(I)

(I)与金属钠的反应按如下方式进行：将干燥的层析用活性氧化铝(200～300目)在氮气氛中加热至130—150℃，激烈搅拌下迅速加入相当于Al_2O_3重量10～15%的金属钠. 金属钠熔融后均匀地涂于活性氧化铝的表面，形成灰黑色的高表面金属钠涂层，其反应活性可大为增强. 涂好的金属钠冷至—20℃，加入乙醚或四氢呋喃作溶剂. 而后将(I)滴入，10～15分钟滴完. 温度继续控制在—20～—10℃，反应3～4小时. 得到两个主要产物，产率60～70%. 经制备色谱分离纯化后，分别用红外光谱. 核磁共振谱和质谱鉴定，确认为化合物(II)和(III).



(II)



(III)

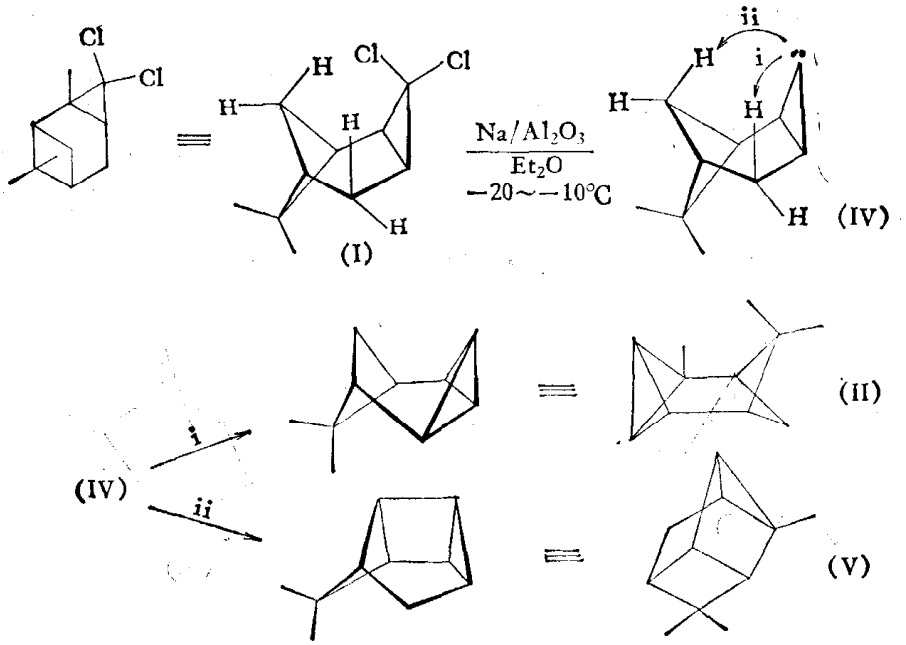
本文1982年8月28日收到. 1983年6月10日收到修改稿.

化合物 (II) 和 (III) 的分析数据如下:

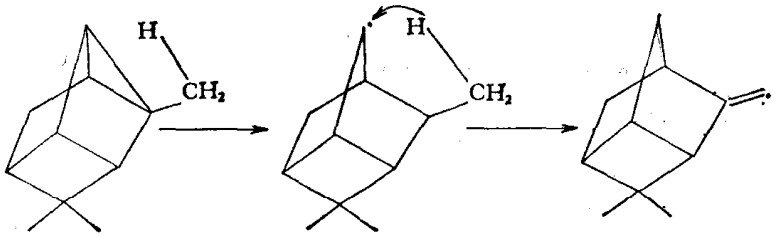
(II) 红外光谱(液膜): 在 1500～2500cm^{-1} 区间无吸收峰. 质谱 (m/e(%)) : 148(M^+, 13), 133(24), 109(61), 107(32), 105(57), 94(100), 93(40), 91(50), 82(59), 81(37), 79(79), 77(24), 69(24), 67(76), 41(56), 39(25), 28(47). ^{1}H 核磁共振谱(90 兆周, CCl_4 为溶剂, TMS 为内标): δ1.58～2.15 (4H, 多重峰,四员环的—CH_2—及两个桥头质子),1.28 (3H, 单峰,甲基), 1.10(3H, 单峰, 甲基), 105(3H, 单峰, 甲基), 0.70～0.95(2H, 多重峰, 双环丁烷桥头质子), 0.16～0.38(1H, 多重峰,双环丁烷桥头质子).

(III) 红外光谱 (液膜): 1675cm^{-1} (>C=C<H H). 质谱(m/e (%)):148(M^+,21),105 (62), 92(61), 91(29), 80(57), 79(49), 78(20), 77(24), 69(100), 41(65). ^{1}H 核磁共振谱 (90 兆周, CCl_4 为溶剂, TMS 为内标): δ 4.86(1H, 宽单峰, =C<H), 4.47 (1 H, 宽单峰, =C<H), 3.06 (1H, 多重峰,桥头质子), 2.73(1H, 宽单峰,桥头质子),2.20～2.34 (1H, 多重峰, 桥头质子), 1.90～2.05 (1H, 多重峰, 桥头质子), 1.72～1.85 (1H, 多重峰)及 1.15～1.50 (3H,多重峰),上述四个质子为两组—CH_2—质子峰, 1.21 (3H, 单峰,甲基), 0.69 (3H, 单峰,甲基). (III)的核磁共振谱数据与文献值[4]一致.

(II) 和(III)显然是 (I) 与金属钠反应后,经过卡宾中间体进行分子内插入反应的结果.反应可能按下述方式进行. (I) 和金属钠反应,首先生成卡宾中间体(IV), (IV)可以对两个位置的C—H键进行插入反应: i) 对三员环 α 位上的 C(5)—H 键插入,生成化合物(II); ii) 对三员环 β' 位上的 C(8)—H 键插入,生成化合物 (V).



(V) 进一步重排成(III).



(V) (III)

通常三员环卡宾对其 α 位上的C—H键插入反应远比 β 位上的C—H键容易[1]. 可是在我们的反应中,产物 (II)和(III) 的比例约为 1:2. 这表明卡宾中间体(IV) 对其 β' 位上C—H键的插入较之 α 位插入有利，与通常的规律刚好相反. 这一反常情况可由化合物 (I) 的结构加以说明. 从 (I) 的几何形状考虑,处于四员环上的 C(8) 在空间上非常靠近卡宾中心 C(3),同时，内向 (endo) 的 C(8)—H 键与卡宾的空轨道几乎处于线形状态，十分有利于卡宾对 C(8)—H 键进行插入反应,所以,产物中(III)的比例高于(II).

反应所得的液体产物在室温下放置数天后，出现少量白色结晶. 经石油醚重结晶，熔点 173～175℃,质谱测得其分子离子峰为 296，估计为产物的二聚体,其结构尚待证实.

据文献[4]报道,化合物 (I) 与乙基锂在室温下反应，仅得到 C(8)—H 键插入反应的产物 (V). 这说明金属钠和烷基锂在与二卤环丙烷化合物反应时，其反应性能有一定差异. 对其它二卤化合物与金属钠反应的研究工作目前正在进行之中.

致谢: 复旦大学名誉教授、美国哈佛大学 W. von E. Doering 教授指导本工作,并审阅过本文初稿,提出修改意见. 承徐光漪、汪南平、王彩云同志分别代做核磁、质谱及红外分析. 在此一并表示感谢.

参 考 文 献

[1] Moore, W. R., Ward, H. R & Merritt. R. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 83(1961), 2019.
[2] Doering, W. von E. & LaFlamme, P. M., *Tetrahedron*, 2(1958), 75.
[3] 陶凤岗、徐积功,高等学校化学学报, 2 (1981), 460.
[4] Baird, M. S., Sadler, P., Hatem, J., Zahra, J.-P. & Weagell, B., *Chem. Commun.*, 1979, 452.