

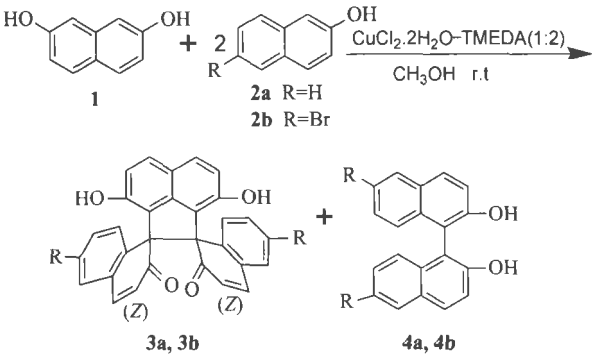
一个新颖的芳香-芳香氧化偶合反应^{*}

王秀珍, 汪 波, 许遵乐
(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 2,7-二羟基萘与 2-萘酚类化合物在铜胺络合物作用下, 1 个 2,7-二羟基萘分子和两个 2-萘酚类化合物分子之间发生 C-C 偶合, 生成一类结构新颖的二螺化合物, 产物的结构经核磁、红外光谱及质谱进行确证。
关键词: 2-萘酚类化合物; 铜胺络合物; 二螺化合物; 氧化偶合反应; 合成
中图分类号: O625.15⁺2 文献标识码: A 文章编号: 0529-6579 (2006) 01-0127-02

酚类是生物体内普遍存在的物质, 种类繁多而且许多还具有重要的生理功能^[1]。例如苯环类的鹤草酚 (agrimophol) 是有效的治疗绦虫药, 萘环类的柿酚 (diospyrol) 具有驱虫功能, 棉酚 (gossypium) 具有抗生育作用, 许多单宁类酚化合物还具有抗菌和抗肿瘤作用等。酚类化合物在化学方面的应用也非常广泛, 特别是具有 C₂ 对称轴联萘酚类化合物是近来化学研究的重点之一, 例如光活性联萘酚类化合物可作为不对称合成反应中的手性助剂和手性催化剂^[2-4]。

联萘酚化合物的制备主要是通过 2-萘酚化合物自身氧化偶合或交叉偶合而成^[5]。在铜胺络合物作用下, 使用 2-萘酚和取代 2-萘酚为底物进行交叉偶合反应, 生成一批摩尔比为 1:1 的不对称取代的联萘酚化合物^[6], 但是当用 2,7-二羟基萘与 2-萘酚或 6-溴-2-萘酚为原料进行反应时, 却发生了比较奇特摩尔比为 1:2 的芳香-芳香偶合反应, 得到的主要产是一类结构新颖的二螺环化合物 (Scheme 1)。



Scheme 1

1 结果与讨论

以 CuCl₂·2H₂O 和四甲基乙二胺 (TMEDA)

按摩尔比为 1:2 制成铜胺络合物为试剂, 在甲醇溶剂中, 2,7-二羟基萘 (1) 与 2-萘酚类化合物 (2) 氧化偶合反应得到二螺化合物 3 和部分联萘酚 4 (Scheme 1)。二螺化合物 (3) 的结构由 3 个萘环构成, 其中 2,7-二羟基萘用 1,8 位上的碳原子分别与两个 2-萘酚上的 α 位碳原子结合, 及后两个 2-萘酚的 α 位碳原子又进一步偶合构成一个五元环, 2-萘酚上的羟基被氧化成羰基, 两个 2-萘酚环平面几乎是平行且垂直于 2,7-二羟基萘的平面。反应条件和结果见表 1。

表 1 化合物 1 和 2 在 Cu (II) -TMEDA 络合物作用下的反应条件和结果

Tab. 1 The reaction conditions and results of 1 and 2 catalyzed by copper (II) · amine complex

产物	反应时间 /h	θ /℃	y /%
3a+4a	4	25	49+30
3b+4b	6	25	36+12

以化合物 1 和 2a 为例子对该反应条件进行了摸索, 在不同胺与 CuCl₂·2H₂O 的络合物作用下发现, 只有 CuCl₂·2H₂O 和 TMEDA 配成的络合物对该反应有效, 所以 TMEDA 是该反应的有效试剂; 溶剂对反应也有很大的影响, 结果见表 2。以甲醇为溶剂, 反应的产率最高, 在溶剂丙酮和乙腈中也有 3a 生成, 而氯仿和乙酸乙酯为溶剂根本没 3a 产物; 温度升高时, 副产物增加, 温度低的时候, 反应时间延长, 以室温反应最适合。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂 所用试剂均为市售化学纯或分析纯试剂。熔点用毛细管法测定, 温度计未校正。VARIAN UNITY NOVA-500 核磁共振, VG AB-HS 质

^{*} 收稿日期: 2005-11-10
基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (011179)
作者简介: 王秀珍 (1978 年生), 女, 博士研究生; 通讯联系人: 许遵乐; E-mail: wxzq1234@163.com
(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

谱仪, FT-IR5DX 或 EquinoxFT-IR 55 红外光谱仪。

表 2 化合物 1 和 2a 在不同条件下的反应结果¹⁾
Tab. 2 The reaction results of compounds 1 and 2a catalyzed in different reaction conditions

反应溶剂	$\theta/^{\circ}\text{C}$	反应时间/h	y/%
甲醇	25	4	49
丙酮	25	10	24
乙腈	25	10	15
氯仿	25	36	0
乙酸乙酯	25	36	0
甲醇	15	8	40
甲醇	45	3	33

1) $r(\text{CuCl}_2):r(\text{TMEDA})$ 为 1:2, 产物为 3a
2.2 化合物 3 的合成方法 称取 2 mmol 的四甲基乙二胺溶解于 10 mL 甲醇中, 再加入 1 mmol 的 CuCl_2 配成铜胺络合物, 然后称取 1 mmol (1) 和 2 mmol (2) 溶于 10 mL 甲醇中, 加入配好的铜胺络合物的甲醇溶液中, 隔绝空气室温搅拌反应, TLC 跟踪, 原料消失后, 用乙酸乙酯和 $\varphi=5\%$ 的氨水处理, 有机相水洗 2~3 次, 无水 NaSO_4 干燥, 减压蒸除溶剂, 残留物经硅胶柱层析, 洗脱剂为石油醚:乙酸乙酯比 (体积比为 10:1~6:1~4:1), 得到黄色固体产物 3。

二螺[(1H-2 氧代)-萘-1,1'-(3',8'-二羟基)-苊-2',1'']-(1'H-2'' 氧代)-萘] (3a)
产率 49%, θ_{mp} 198~200 $^{\circ}\text{C}$, IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3 379 (Ar-OH), 3 054, 2 955, 2 870, 2 789, 2 628, 1 668 (CO), 1 635, 1 500, 1 343, 1 271, 1 240, 827, 759. ^1H NMR (300 MHz, Acetone- d_6) δ : 8.40 (s, 2H), 7.68 (d, $J=8.7\text{ Hz}$, 2H), 7.24~7.15 (m, 6H), 7.01 (t, $J=7.5\text{ Hz}$, 2H), 6.99 (d, $J=8.7\text{ Hz}$, 2H), 6.50 (d, $J=7.5\text{ Hz}$, 2H), 5.37 (d, $J=9.9\text{ Hz}$, 2H); ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 199.4, 150.4, 145.4, 144.1, 141.5, 131.5, 129.1, 128.8, 128.1, 126.5, 126.5, 126.4, 121.9, 120.4, 118.2. MS m/z : 441 ($[\text{M}-1]^{-}$, 100);
元素分析 (w%, 括号里的数字为计算值,

$\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$): C 77.88(78.26), H 4.81(4.35).
二螺[(1H-2 氧代-6 溴)-萘-1,1'-(3',8'-二羟基)-苊-2',1'']-(1'H-2'' 氧代-6'' 溴)-萘] (3b)
产率 36.2%, θ_{mp} 184~186 $^{\circ}\text{C}$, IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3 392 (Ar-OH), 3 062 (C=C), 2 922, 1 662 (CO), 1 637 (CO), 1 550, 1 500, 1 279, 1 241, 1 195, 1 094, 883, 826. ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.28 (s, 2H), 7.62 (d, $J=7.8\text{ Hz}$, 2H), 7.54 (s, 2H), 7.31 (d, $J=9.0\text{ Hz}$, 2H), 7.22 (dd, $J=8.1, 2.4\text{ Hz}$, 2H), 6.90 (d, $J=8.7\text{ Hz}$, 2H), 6.16 (d, $J=8.1\text{ Hz}$, 2H), 5.52 (d, $J=9.9\text{ Hz}$, 2H);
 ^{13}C NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 198.2, 149.9, 144.5, 142.4, 139.9, 132.8, 132.7, 130.8, 130.7, 126.8, 126.2, 120.8, 120.5, 119.8, 117.6. FAB-MS m/z : 600 ($[\text{M}+2]^+$, 15);
元素分析 (w%, 括号里的数字为计算值, $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Br}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$): C 58.29(58.44), H 3.14(2.92).

参考文献:

[1] 徐任生. 天然产物化学[M]. 北京: 科学出版社, 1993
[2] MARGHERITA D R, ANNUNZIATA S, ARRIGO S. Enantioselective aldol condensation of O-silyl dienolates to aldehydes mediated by chiral BINOL-titanium complexes[J]. Tetrahedron Asymmetry, 2000, 11: 3187-3195.
[3] ZHANG F Y, CHAN A S C. Enantioselective addition of diethylzinc to aromatic aldehydes catalyzed by titanium-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahydro-1,1'-bi-2-naphthol complex[J]. Tetrahedron Asymmetry, 1997, 8: 3651-3655.
[4] PETER H, JOEL J E. Supported catalysts incorporating BINOL units towards heterogeneous asymmetric catalysis[J]. Comptes Rendus Chimie, 2003, 6: 199-207.
[5] SMRCNA M, POLAKOVA J, VYSKOCIL S et al. Synthesis of enantiomerically pure binaphthyl derivatives. Mechanism of the enantioselective oxidative coupling of naphthols and designing a catalytic cycle[J]. J Org Chem, 1993, 58: 4534-4538.
[6] 王秀珍, 庞冀燕, 汪波, 等. 铜胺络合物作用下取代-2 萘酚的交叉偶合反应[J]. 有机化学, 2005, 25: 859-861.

A Novel Aryl-Aryl Oxidation Coupling Reaction

WANG Xiu-zhen, WANG Bao, XU Zun-le

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract Novel dispiro compounds were formed by reaction of 2,7-naphtholdiol with 2-naphthol in 1:2 molar ratio through C-C coupling catalyzed by a copper amine complex. Their structures were clarified by means of ^1H NMR, IR and MS.
Key words naphthols, copper amine complex, dispiro compounds, oxidation coupling reaction, synthesis.