

3-甲基-3-丁烯-1-醇溴代的新方法*

汪 波 李瑞声 龙康侯

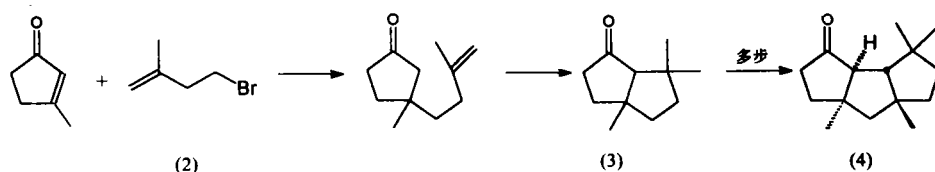
(中山大学化学系, 广州 510275)

摘 要 以亚磷酸三苯酯的二溴化物替代三溴化磷作为溴代试剂, 成功地进行了 3-甲基-3-丁烯-1-醇的溴代. 反应容易控制, 重复性好, 后处理简便, 产率有了明显的提高. 指出了三溴化磷作为溴代试剂进行 3-甲基-3-丁烯-1-醇的溴代的不适之处. 所得溴代产物结构得到¹H NMR 波谱的证实.

关键词 溴代, 3-甲基-3-丁烯-1-醇, 4-溴-2-甲基-1-丁烯, 亚磷酸三苯酯的二溴化物

分类号 O 621.3

3-甲基-3-丁烯-1-醇(1)的溴代产物 4-溴-2-甲基-1-丁烯(2)在天然产物 Capnellene(4)的合成中是一个重要的中间体, 使用(2)可以在建环的同时引入化合物(4)中的环外偕二甲基^[1], 从而简化了合成路线. 化合物(1)的溴代可采用三溴化磷-吡啶作为溴代试剂^[2, 3], 我们改用了亚磷酸三苯酯的二溴化物作溴代试剂, 结果以高于文献方法的产率得到了预期的产物(2), 并且反应容易控制, 重复性好.



1 实验部分

仪器: 日本 JEOL PMX 60 SI 核磁共振仪; 美国 NICOLET 公司 170SX FT IR 仪.

化合物(1)按文献方法^[4]制得. 产物波谱数据如下: ¹H NMR (CCl₄, δ/ppm): 4.65(m, 2H), 4.10(s, 1H, 可氘代), 3.56(t, 2H), 2.21(t, 2H), 1.72(s, 3H); IR (ν_{Br}/cm⁻¹): 3 342 (bs), 3 077(m), 1 649(m), 1 077(s), 890(s).

化合物(2)的制备. 100 mL 三颈烧瓶中称入 34.13 g(0.11 mol)亚磷酸三苯酯, 强力搅拌下向里滴加 5.12 mL(0.10 mol)纯溴, 并不时用冷水浴加以冷却, 约 40 min 加完, 再继续搅拌 30 min, 放置 3 h. 冰盐浴(-5℃)下向里滴加 8.6 g(0.10 mol)(1)与 8.06 mL

* 国家自然科学基金重点资助项目

收稿日期: 1995-07-01 汪波, 女, 32岁, 讲师

(0.10 mol)吡啶的混合液,约 1~1.5 h 加完. 拆去冰盐浴,搅拌至黄色基本消失,继续搅拌 1 h,放置过夜. 装上二级冷却接收系统,一级为冰盐浴(-10~-20℃),二级为液氮浴. 在搅拌,油浴(60~70℃)加热下减压蒸出产物. 合并一、二级接收瓶中的液体,水洗至中性,无水氯化钙干燥即得纯品,产率>50%. 测得沸点为 108℃(文献值^[3]为 105~107℃). 产物波谱数据如下:¹H NMR(CCl₄, δ/ppm): 4.78(m, 2H), 3.41(t, 2H), 2.53(t, 2H), 1.73(s, 3H); IR(ν_{Br}/cm⁻¹): 3 078(m), 1 660(m), 891(m).

2 结果与讨论

2.1 新方法与文献方法的分析比较 通常,对于含不饱和键的醇类,采用三溴化磷在吡啶存在下进行溴代是较为简便有效的方法. 但是我们采用文献方法^[2, 3],用三溴化磷进行(1)的溴代,却发现难以重复文献的实验结果(文献产率为 45%^[2], 42%^[3]),只能得到很少量的产物,并且由于量太少,难以纯化,产物中有大量的异戊二烯. 因为化合物(1)的羟基处于双键的β位,在酸性条件下很容易失水生成稳定的共轭双烯——异戊二烯,而三溴化磷进行溴代的机理是先生成亚磷酸酯和溴化氢,然后再在溴化氢参与下发生 Arbuzov 重排生成溴代产物,这就使得化合物(1)的失水成为可能. 此外,溴代产物(2)的沸点较低,且在酸性条件下不稳定,特别是在酸性条件下受热更不稳定,给后处理带来一定的困难. 因此,用三溴代磷进行化合物(1)的溴代是不合适的.

与三溴化磷不同,亚磷酸三苯酯的二溴化物进行溴代的机理是一步生成溴代产物,伴随生成的溴化氢已不再为反应所必需,可采用等当量的吡啶使之全部成盐,从而减少了失水副反应的发生. 此外,亚磷酸三苯酯是高沸点液体,反应不需加入其他溶剂即可进行,而生成的磷酸三苯酯也是高沸点液体,溴化氢又与吡啶生成固体盐,因此,具有低沸点的溴代产物(2)可以在较低温度下直接从反应体系中减压蒸出,以达到与其它组分分离的目的,这样简化了后处理步骤,并避免了溴代产物在高温受热下发生分解反应. 实验证实:使用亚磷酸三苯酯的二溴化物作溴代试剂进行(1)的溴代,成功地得到了预期的溴代产物,产率>50%,高于文献方法.

2.2 溴代产物(2)的结构证实 将所得的溴代产物(2)的¹H NMR 数据与文献报导的相应氯代物^[5]及碘代物^[6]的¹H NMR 数据作了对比,列于表 1 中. 可见与卤素相连的亚甲基 H_a 的化学位移随着从氯→溴→碘的电负性减弱而移向高场,说明我们所得的溴代产物是正确的.

表 1 4-卤代-2-甲基-1-丁烯 ¹H NMR 数据比较

Tab. 1 Comparison of ¹H NMR data of 4-halogeno-2-methyl-1-butene

	X(溶剂)	H _a	H _b	H _c	H _d
$ \begin{array}{c} \text{(c)} \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{X} \\ \text{(d)} \qquad \qquad \text{(b)} \qquad \qquad \text{(a)} \end{array} $	Cl(CDCl ₃) ^[5a]	3.58(t)	2.45(t)	1.79(s)	4.78(m)
	Cl(CDCl ₃) ^[5b]	3.61	2.47	1.75	4.83
	Br(CCl ₄)	3.41(t)	2.53(t)	1.73(s)	4.78(m)
	I(CCl ₄) ^[6]	3.18(m)	2.50(bt)	1.68(bs)	4.72(m)

参 考 文 献

- 1 汪波. 具有生理活性的三并五员环倍半萜 Capnellenols 的二环中间体的合成研究:[博士论文]. 广州:中山大学化学系, 1993
- 2 Bhanot O S, Dutta P C. Synthetical studies of terpenoids. Part X III. Synthesis of model compounds related to Xanthatin. J Chem Soc, 1968, (20C); 2583
- 3 Sum P-E, Weiler L. Synthesis of exo- and endo-brevicomine and frontalin. Can J Chem, 1979, 57 (12); 1475
- 4 Cope A C, Burrows W D. Clarke-eschweiler cyclization, scope and mechanism. J Org Chem, 1966, 31; 3099
- 5 Crob C A, Waldner A. Die solvolyse von 4-substituierten 2-chlor-2-methylbutanen. Helv Chim Acta, 1979, 62(6); 1854
Yashiro T, Akira T, Yasunari S. Cycloshikonin and its derivatives. A synthetic route of shikonin. J Org Chem, 1987, 52(8); 1437
- 6 Trost B M, Kunz R A. Methods in alkaloid synthesis. Imino ethers as donors in the Michael reaction. J Am Chem Soc, 1975, 97(24); 7152

A New Method for Bromination of 3-Methyl-3-buten-1-ol

Wang Bo* Li Ruisheng Long Kanghou

Abstract The use of bromine-triphenyl phosphite as the brominating agent for the bromination of 3-methyl-3-buten-1-ol is reported with this new method, the reaction was easily controlled, the isolation and purification of the brominated product were convenient, the yield was increased. It also indicated that phosphorus tribromide is not a suitable agent for the bromination of this kind of alcohol. The structure of the brominated product was confirmed by ^1H NMR data.

Keywords bromination, 3-methyl-3-buten-1-ol, 4-bromo-2-methyl-1-butene, bromine-triphenyl phosphite

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275