

1, 1'-联-2-萘酚双醚的合成*

季凤英 汪波 王希林 许遵乐

(中山大学化学系, 广州 510275)

摘要 报导在 $\text{KF}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 存在下, 1, 1'-联-2-萘酚与一元卤代烷、溴乙酸乙酯的反应得到 O-双取代 1, 1'-联-2-萘酚双醚和 1, 1'-联萘-2, 2'-双氧乙酸乙酯. 后者进一步氨解或水解以高产率制得相应的 1, 1'-联萘-2, 2'-双氧乙酰胺和 1, 1'-联萘-2, 2'-双氧乙酸.

关键词 1, 1'-联萘-2, 2'-二酚醚, 1, 1'-联萘-2, 2'-双氧乙酰胺, 1, 1'-联萘-2, 2'-双氧乙酸, $\text{KF}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$

分类号 O 621.3

近年来, 1, 1'-联萘-2-二酚的衍生物作为手性诱导试剂^[1, 2]和不对称还原试剂^[3, 4]越来越引人注目. 曾用 1, 1'-联萘-2, 2'-二酚(1)^[5]在 $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 促进下与多种一元卤代烷反应合成了系列单取代酚醚. 对于双取代酚醚, 用此方法却没能成功, 即使增大试剂及催化剂的量, 产物也仍然是单取代的为主^[6].

本文选择 $\text{KF}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 作催化剂制备 1, 1'-联萘-2, 2'-二酚 O-双取代衍生物. 据文献^[7, 8]报导, $\text{KF}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 对酚烷基化有催化活性, 由 1 分别与 RX 和 $\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$, 在 $\text{KF}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 存在下进行反应得到 2, 2'-二甲氧基-1, 1'-联萘(2a)、2, 2'-二乙氧基-1, 1'-联萘(2b)、2, 2'-二异丙氧基-1, 1'-联萘(2c)以及 1, 1'-联萘-2, 2'-双氧乙酸乙酯(3). 将 3 分别进行氨解或水解, 得到 1, 1'-联萘-2, 2'-双氧乙酰胺(4)、1, 1'-联萘-2, 2'-N, N-双(2-羟乙基)氧乙酰胺(5)和 1, 1'-联萘-2, 2'-双氧乙酸(6), 其中 4 与 5 可作为手性源的前体. 上述制备方法简单, 反应条件温和, 产率较高. 反应式见图 1.

1 结果与讨论

1.1 1, 1'-联萘-2, 2'-二酚(1)和一元卤代烷的反应 用 $\text{KF}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 作催化剂与 RX 在 DMF 溶液中进行成醚反应, 当 RX 为 CH_3I , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$, 1 : RX : $\text{KF}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比为 1 : 6 : 14 时, 反应 1~1.5 h 得到 1 的双取代酚醚. 粗产物经柱层析或用乙酸乙酯-石油醚进行重结晶可得到纯净的 2a, 2b, 2c. 在 $\text{KF}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 存在下, 联萘酚成醚反应的速度加快并且产率较高.

* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1996-01-25 季凤英, 女, 47 岁, 讲师

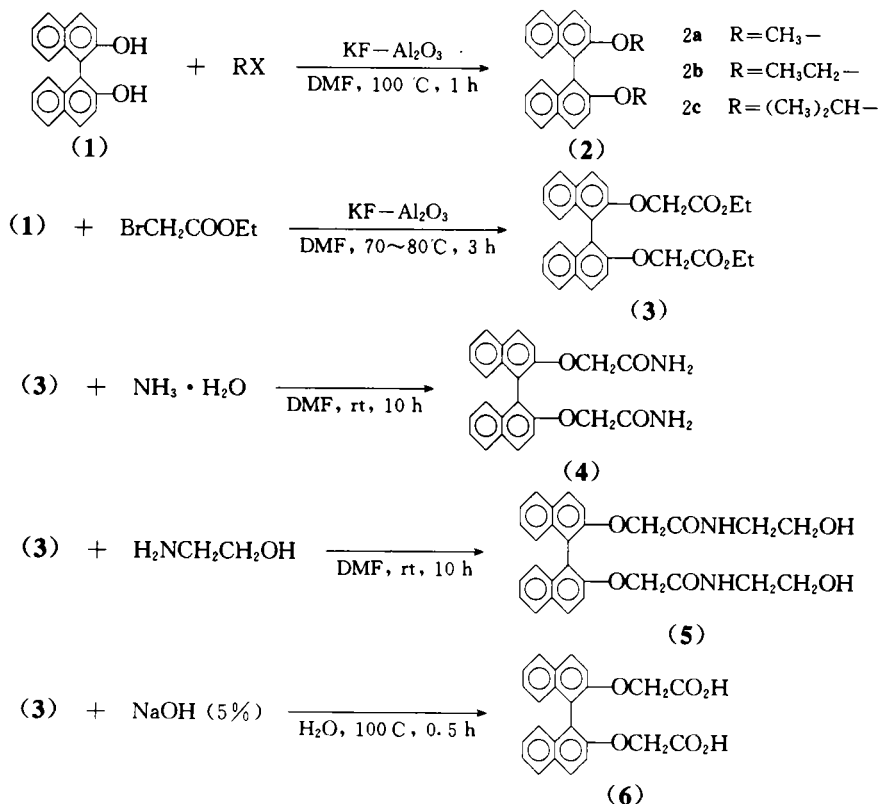


图1 反应式

Fig. 1 Reaction procedures

反应中,将1与KF-Al₂O₃先作用后滴加RX,能避免RX的消除反应,这是由于1与KF-Al₂O₃形成的络离子有效地降低了KF-Al₂O₃本身的碱性.

1.2 由1,1'-联-2-萘酚合成1,1'-联萘-2,2'-双氧乙酸衍生物3,4,5,6 用KF-Al₂O₃作催化剂,1:BrCH₂COOEt:KF-Al₂O₃摩尔比为1:2.6:9时,1与BrCH₂COOEt在70~80℃反应3h,反应混合物用下述的不同方法处理,可分别得到化合物3,4,5,和6(见图1).反应混合物用水稀释后,化合物3成半固体析出,用乙酸乙酯重结晶可以得到化合物3的晶体.若将3的粗产物直接加入5%的NaOH溶液回流水解0.5h,过滤后的母液用盐酸酸化,则可得到6的固体产物.若分别将浓氨水或乙醇胺加进反应混合物中,于室温下搅拌10h,过滤后重结晶,可以分别得到高产率的酰胺化产物4和5.

2 实验部分

2.1 仪器和试剂 熔点用毛细管法测定,未经校正;¹H-NMR用JEOL JNM-EX270和JEOL FX-90Q核磁共振仪测定;UV用岛津UV-240型紫外分光光度计测定;IR用5DX-Nicolet红外光谱仪测定;元素分析用美国P-E公司240C型元素分析仪测定. Al₂O₃为200目层析用中性氧化铝;所用试剂为化学纯和经常规处理的实验试剂.

2.2 催化剂KF-Al₂O₃的制备 将25g KF·2H₂O溶于80mL水,倒至蒸发皿中,加入30g

中性氧化铝, 在蒸汽浴上搅拌至干, 然后放入烘箱于 120℃ 干燥至恒重, 得到干燥的 $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$, 置于干燥器中保存(催化剂含 KF 5.8 mmol/g).

2.3 2a, 2b, 2c 的制备 将 500 mg (1.75 mmol) **1**, 10 mL DMF, 3.9 g (24.5 mmol) $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$ 投入带回流冷凝管的烧瓶中, 于 70℃ 搅拌 15 min, 然后滴加卤代烷 10.5 mmol, 100℃ 搅拌, TLC 跟踪至反应完全. 反应混合物冷至室温, 抽滤回收催化剂, 然后用 10 mL 5% NaOH 和水洗涤, 乙酸乙酯提取, 浓缩后用石油醚—乙酸乙酯重结晶得 **2a, 2b, 2c**.

2a: 0.5 g **1**, 1.5 g CH_3I , 反应得 0.48 g, 无色棱柱状晶体, $Y=87\%$, $\theta_{\text{mp}}=190\sim 191^\circ\text{C}$ (文献值 $190\sim 191^\circ\text{C}$), $^1\text{H-NMR}$ $\delta(\text{ppm})$ 3.74(s, 6H, OCH_3), 7.11~7.48(m, 8H, Ar-H), 7.80~8.01(m, 4H, Ar-H). **2b**: 0.5 g **1**, 1.64 g $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$, 反应得 0.51 g 无色针状晶体, $Y=85\%$, $\theta_{\text{mp}} 104\sim 105^\circ\text{C}$ (文献值 90°C), $^1\text{H-NMR}$ $\delta(\text{ppm})$, 1.04(t, 6H, CH_3), 4.04(m, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 7.14~7.46(m, 8H, Ar-H), 7.80~7.98(m, 4H, Ar-H); UV, $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (nm) 228 (ϵ 1.36×10^5), 280 (ϵ 1.22×10^4), 338 (ϵ 7.65×10^3); IR $\nu(\text{KBr}, \text{cm}^{-1})$, 3060, 2976, 1623, 1588, 1503, 1264, 1236, 1065, 800, 744. **2c**: 0.5 g **1**, 1.29 g $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$, 反应得 0.49 g 无色棱柱状晶体, $Y=75\%$, $\theta_{\text{mp}}=73\sim 74^\circ\text{C}$, $^1\text{H-NMR}$ $\delta(\text{ppm})$ 0.91(t, 12H, CH_3), 4.38(m, 2H, OCH), 7.13~7.43(m, 8H, Ar-H), 7.80~7.95(m, 4H, Ar-H); MS (m/z) 370 (M^+); UV, $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 228 (ϵ 9.17×10^4), 280 (ϵ 8.26×10^3), 340 (ϵ 4.13×10^3); IR $\nu(\text{KBr}, \text{cm}^{-1})$ 2972, 1623, 1588, 1503, 1243, 1117, 990, 800, 744.

2.4 1,1'-联萘-2,2'-双氧乙酸衍生物(4, 5, 6)的制备 **4**的制备: 称取 2 g (7 mmol) **1** 溶于 15 mL DMF 中, 加入 10 g $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$, 搅拌下滴加 3 g (18.2 mmol) 溴乙酸乙酯, 于 70~80℃ 反应 3 h, 反应混合物冷却后抽滤回收催化剂, 所得母液减压除去溶剂后得半固体粗产物 **3**, 然后直接加入 32 mL 浓氨水 (56 mmol), 室温搅拌 10 h 过滤得粗产物, 用 DMF- H_2O 重结晶得无色针状晶体, 1.2 g, $Y=78\%$, $\theta_{\text{mp}} 236\sim 237^\circ\text{C}$, $^1\text{H-NMR}$ $\delta(\text{ppm})$ 4.44(2d, 4H, OCH_2CO , $J=15\text{ Hz}$), 6.67(br, 4H, CONH_2), 6.97(d, 2H, ArH, $J=8.3\text{ Hz}$), 7.25, 7.37(2d, 4H, ArH, $J=7.8\text{ Hz}$), 7.56, 7.97, 8.08(3d, 6H, ArH, $J=8.3\text{ Hz}$); $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$, 计算值: C, 71.98; H, 5.03; N, 6.99, 实测值: C, 71.43; H, 5.15; N, 6.87.

5的制备: 将 3.4 mL 乙醇胺 (56 mmol) 直接加入上述半固体 **3** 体系中, 室温搅拌 10 h 后慢慢加入 100 mL 水中, 静置得粗产物, 用丙酮重结晶得无色针状晶体 2.03 g, $Y=88\%$, $\theta_{\text{mp}} 181\sim 182^\circ\text{C}$, $^1\text{H-NMR}$ $\delta(\text{ppm})$ 3.04(m, 4H, NCH_2-), 3.22(t, 4H, $-\text{CH}_2\text{O}$, $J=6\text{ Hz}$), 4.49(2d, 4H, OCH_2CO , $J=15\text{ Hz}$), 6.97(d, 2H, ArH, $J=8.3\text{ Hz}$), 7.24(br, 2H, CONH), 7.27, 7.37(2t, 4H, ArH, $J=7.6\text{ Hz}$), 7.50, 8.07(2d, 4H, ArH, $J=8.3\text{ Hz}$), 7.97(d, 2H, ArH, $J=7.6\text{ Hz}$); $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6$, 计算值: C, 68.83; H, 5.78; N, 5.73, 实测值: C, 68.60; H, 5.87; N, 5.51.

6的制备: 将 30 mL 5% NaOH 溶液直接加入上述半固体 **3** 体系中, 回流搅拌 0.5 h, 过滤后母液用 2 mol/L 盐酸调至 $\text{pH}=2$, 用醋酸—水重结晶得无色针状结晶 2.0 g, $Y=85\%$, $\theta_{\text{mp}} 208\sim 209^\circ\text{C}$ (文献值 210°C). $^1\text{H-NMR}$ $\delta(\text{ppm})$ 4.62(m, 4H, OCH_2CO), 6.99(d, 2H, ArH, $J=8.3\text{ Hz}$), 7.22, 7.34(2t, 4H, ArH, $J=7.5\text{ Hz}$), 7.40, 8.03(2d, 4H, ArH, $J=8.3\text{ Hz}$), 7.93(d, 2H, ArH, $J=7.5\text{ Hz}$), 12.0(br, 2H, CO_2H).

参 考 文 献

- 1 Peacock S S, Walbe D M, Gaeta F C, et al. Host-guest complexation, 22; reciprocal chiral recognition between amino acids and diloculer systems. *J Am Chem Soc*, 1980,102;2043
- 2 Mazaleyrat J P, Cram D J. Chiral catalysis of additions of allyllithiums to aldehydes. *J Am Chem Soc* 1981,103;4585
- 3 Noyori R. Asymmetric synthesis via axially dissymmetric molecules. A binaphthol-modified complex aluminum hydride reagent possessing extremely high ability of chiral. *Pure Appl Chem*, 1981,53;2315
- 4 Brown K J, Berry M S, Waterman K C, et al. Preparation and lithiation of optically active 2,2'-dihalo-1,1'-binaphthyls. A general strategy for obtaining chiral bidentate ligands for use in asymmetric synthesis. *J Am Chem Soc*, 1984,106;4717
- 5 Fumio Toda, Kochi Tanaka, Shinji Lwata. Oxidative coupling reactions of phenols with FeCl₃ in the solid state. *J Org, Chem*, 1989,54;3007
- 6 许遵乐, 黄文洪, 涂敬仁, 等. 轴不对称芳香化合物的研究4. *中山大学学报(自然科学版)*, 1987, 2; 26
- 7 Ando T, Yamawaki J, Kawate T, et al. Fluoride salts on alumina as reagents for alkylation of phenols and alcohols. *Bull Chem Soc Jpn*, 1982,55(8);2504
- 8 Ando T, Clark J H, Cork D G, et al. Fluoride-alumina reagents. *Tetrahedron Lett*, 1987,28(13); 1421

Synthesis of 1,1'-Bi-2,2'-naphthol Diether

Ji Fengying * *Wang Bo* *Wang Xilin* *Xu Zunle*

Abstract In the presence of KF-Al₂O₃, 1,1'-bi-2,2'-dinaphthol ether and 1,1'-bi-2,2'-dinaphthoxy acetic ester were obtained by the reactions of 1,1'-bi-2,2'-dinaphthol with monohalide or bromoethyl acetate, and 1,1'-bi-2,2'-dinaphthoxy acetamide and 1,1'-bi-2,2'-dinaphthoxy acetic acid were obtained by further ammonolysis or hydrolysis of the 1,1'-bi-2,2'-dinaphthoxy acetic ester.

Keywords 1,1'-bi-2,2'-dinaphthol ether, 1,1'-bi-2,2'-dinaphthoxy acetamide, 1,1'-bi-2,2'-dinaphthoxy acetic acid, KF-Al₂O₃

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275