

3-羟基-1,8-萘二甲酸酐的氧化偶合反应*

刘汉标 梁智博** 许遵乐

(中山大学化学系, 广州 510275)

摘要 本文报导使用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或铜(Ⅰ)氨络合物作氧化偶合试剂, 在甲醇, 乙腈或水溶剂中由 3-羟基-1,8-萘二甲酸酐进行偶合反应, 以高的产率生成 3,3'-二羟基-4,4'-联-1,1',8,8'-萘四甲酸酐。

关键词 联芳香化合物, 氧化偶合反应, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 铜(Ⅰ)·氨络合物

分类号 O621.3

近 20 年来, 各国学者使用不对称联芳香化合物作为手性诱导试剂或催化剂, 在立体选择合成方面取得了令人振奋的进展. 但至今被研究和应用的不对称联芳香化合物以 1,1'-联-2-萘酚或在 3 位上带取代基的衍生物居多^[1]. 对于 4 位上带取代基, 特别是吸电子基的不对称联萘酚则鲜见报导.

前文曾介绍了 5-羟基-1H,3H-萘(1,8-cd)吡喃^[2]和 2-萘酚的偶合反应^[3]及对映体的拆离和测定方法^[4]. 本文报导由 3-羟基-1,8-萘二甲酸酐(1)在氯化铁或铜(Ⅰ)·胺络合物作用下的氧化偶合反应, 以较高的产率合成了 3,3'-二羟基-4,4'-联-1,1',8,8'-萘四甲酸酐(2)如图 1.

1 结果与讨论

1.1 以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作氧化偶合试剂

由于 1 的分子中带有吸电子的羰基, 使它的氧化偶合反应比 2-萘酚来得困难. 当使用 2-萘酚的反应条件^[5], 用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作氧化偶合试剂于甲醇中回流 4h, 只能得到 35% 的偶合产物 2, 未反应原料 1 可悉数回收.

当用乙腈代替甲醇作反应介质时, 同样使用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作氧化偶合试剂, 据 TLC 跟踪, 回流 2h 后反应已完成, 可得到 85% 的 2. 可见乙腈是促进氧化偶合反应的好溶剂.

实验中发现, 1 的钠盐比 1 更容易发生偶合反应, 将 1 用适量的 NaOH 溶液制成钠盐

收稿日期: 1994-04-13

* 国家自然科学基金资助项目

** 1992 届硕士研究生

后, 同样使用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作氧化偶合试剂, 在水介质中于 80°C 反应 2h 便可得到 80% 的偶合产物 **2**.

1.2 用铜(Ⅰ)·胺络合物作氧化偶合试剂

铜(Ⅰ)·胺络合物作为 2-萘酚的氧化偶合试剂是成功的^[3,6], 但对带吸电子基的萘酚特别是 **1** 的偶合尚未见报导, 使用由(±)-麻黄素和硝酸铜制成的铜(Ⅱ)·胺络合物作偶合试剂, 以 **1** : Cu(Ⅱ) : 胺 = 1 : 2 : 4 的比例投料, 用甲醇作反应介质, 在室

温 ($25\sim 30^\circ\text{C}$) 下搅拌 24h 反应完全, 所生成的复合物只需用稀盐酸分解并重结晶, 便可获得 75% 的 **2**. 当使用光活性的 (+)-麻黄素以相同的条件进行反应时, 可得到具有一定立体选择效果的偶合产物, 比旋光 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 13.4^\circ$ ($c=0.1, \text{THF}$) 的 **2**. 由此可见, 铜(Ⅰ)·胺络合物是制备 **2** 的良好偶合试剂.

1.3 产物 **2** 结构的测定

1 的 $^1\text{H NMR}$ 谱在化学位移为 7.72 和 8.05ppm 处出现的两组双峰 ($J=1.2\text{Hz}$) 为 2 位和 4 位上质子的共振峰. 而在产物 **2** 的 $^1\text{H NMR}$ 图中, 4 位的质子峰消失, 随之 8.13ppm 处的 2 位质子共振峰由于不存在间位偶合而变成单峰, 由此可见 **1** 的偶合发生在 4 位. **2** 的乙酰化产物 **3**, 3'-二乙酰氧基-4, 4'-联-1, 1', 8, 8'-萘二甲酸酐 (**3**) 在 2.43ppm 处出现乙酰基质子峰证明 **2** 中存在 2 个羟基, 并没有发生碳氧偶合.

对 **2** 的质谱图中的几个特征峰表现如图 2.

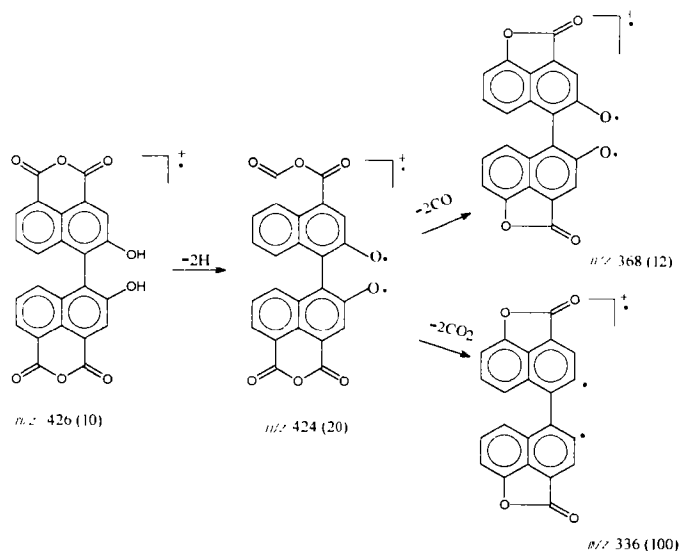


图 2 **2** 的质谱分析

Fig. 2 The mass spectrum of **2**

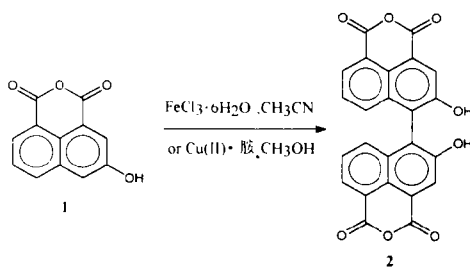


图 1 **2** 的合成

Fig. 1 The synthesis of **2**

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

熔点用 X₄ 熔点测定仪测定, NMR 谱使用 FX-90Q 核磁共振仪, MS 用 ZAB-HS 质谱仪, IR 用 5DX-Nicolet 红外光谱仪测定, 比旋光使用 WZZ-T₁ 旋光仪. 所用试剂均为化学纯或分析纯实验试剂.

2.2 在 FeCl₃·6H₂O 作用下 1 氯化偶合制备 2

方法 A: 2.14g (10mmol) 1^[7]溶于 30mL 乙腈中, 加入 5.41g (20mmol) FeCl₃·6H₂O, 在电磁搅拌下加热回流 2h 后蒸馏出约 20mL 乙腈, 残留物加入 30mL 水, 室温搅拌下用浓盐酸酸化至 pH=2, 抽滤, 水洗固体粗产物干燥后用乙酸重结晶, 得到 1.81g 产物 2, 产率 85%, m.p. >300°C; ¹HNMR (DMSO-d₆/TMS) δ (ppm): 7.90 (t, 2H, J=8.0Hz, 6 和 6'-H), 8.13 (s, 2H, 2 和 2'-H), 8.35, 8.45 (2dd, 4H, J=8.0Hz, 1.2Hz, 5 和 7-H); MS (FB⁺), 427 (M+1, 10), 425 (20), 368 (15), 336 (100); IR_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3486, 1757, 1595, 1293, 1018, 779.

方法 B: 将 2.14g (10mmol) 1 投入 20mL 含有 0.8g (20mmol) NaOH 的水溶液中, 然后在搅拌下将 6.76g (25mmol) FeCl₃·6H₂O 和 25mL 水配成的溶液加入以上的反应物中, 在 80°C 搅拌 2h, 反应混合物冷却至室温后用 6mol/L HCl 酸化至 pH=2, 抽滤, 粗产物固体经水洗及干燥, 用乙酸重结晶, 得 1.71g 黄色固体产物 2, 产率 80%, m.p. >300°C, 波谱分析数据同方法 A.

2.3 在铜(I)·胺络合物作用下 1 氯化偶合制备 2

称取 2.42g (10mmol) Cu(NO₃)₂·3H₂O 溶于 20mL 甲醇中, 再滴加入 3.30g (20mmol) 消旋麻黄素和 10mL 甲醇的溶液, 于室温搅拌 0.5h, 然后将 1.07g (5mmol) 1 在 10mL 甲醇中的溶液滴加进以上制得的铜胺络合物中, 在室温 (25~30°C) 搅拌 24h, 蒸出约 20mL 甲醇后冷却至室温, 抽滤并用甲醇洗涤, 将所得固体用 20mL 4mol/L HCl 酸化分解, 抽滤、洗涤、干燥后用乙酸重结晶, 得 0.80g 黄色固体产物 2, 产率 75%, mp >300°C, IR 谱与方法 A 法相同.

2.42g Cu(NO₃)₂·3H₂O, 3.30g (+)-麻黄素, [α]_D²⁰+34° (c=5, 1 mol/L HCl), 1.07g, 1 同上操作制得 0.78g 黄色固体产物, 产率 73%, mp >300°C, [α]_D²⁰+13.4 (c=0.1, THF), ¹HNMR 与方法 A 同.

2.4 3 的制备

称取 0.85g (2mmol) 2 溶于 10mL 乙酸乙酯中, 加入 3mL 乙酸酐, 加热回流 1h, 蒸馏浓缩至 1/2 体积, 冷却后抽滤, 固体粗产物用乙酸乙酯重结晶, 得 0.87g 无色片状晶体 3, 产率 85%, mp 209~210°C, ¹HNMR (Me₂CO-d₆) δ (ppm): 2.43 (s, 6H, CH₃CO), 7.93 (t, 2H, J=8Hz, 6-H), 8.26 (s, 2H, 2-H), 8.53, 8.61 (2dd, 4H, J=8.0, 1.2Hz, 5, 7-H); MS (EI⁺) 510 (M⁺, 20), 468 (M⁺-Ac, 25), 426 (M⁺-2Ac, 50), 42 (100).

参 考 文 献

- 1 Salvadori P, Rosini C, Franzini L, et al. Synthesis and applications of binaphthyl C₁-symmetry derivatives as chiral auxiliaries in enantioselective reactions. *Synthesis*, 1992 (6): 503
- 2 许遵乐, 罗学东, 黄文洪. 一种新的 C₂-对称联芳香化合物的合成. *中山大学学报 (自然科学版)*, 1994, 33 (3): 119~121
- 3 许遵乐, 涂敬仁, 黄文洪, 等. (+)-和 (-)-1, 1'-联-2-萘酚的立体选择合成. *中山大学学报 (自然科学版)*, 1988, (2), 106
许遵乐, 石中平, 黄文洪, 等. 旋光性 1, 1'-联-2-萘酚的制备方法, 专利号 ZL 89104851.0
- 4 许遵乐, 黄文洪, 邬亮, 等. 轴不对称联芳香化合物的研究 1. *有机化学*, 1985, 5 (6): 475
许遵乐, 黄文洪, 涂敬仁, 等. 轴不对称联芳香化合物的研究 4. *中山大学学报 (自然科学版)*, 1987 (2): 26
谢颂凯, 王贵阳生, 张小衢, 等. 轴不对称联芳香化合物研究 3. *有机化学*, 1987, 7 (3): 202
- 5 Dewar M J S, Nakaya T. Oxidative coupling of phenols. *J Am Chem Soc*, 1968, 90: 7134
- 6 Brussee J, Croenedijk J L G, Koppele J M, et al. On the mechanism of the formation of S (-) - (1, 1'-binaphthalene) -2, 2-diol via copper (II) amine complexes. *Tetrahedron*, 1985, 41: 3313
- 7 Brown R F C, Karen J, Coulston F, et al. Detection of the 1, 2-didehydronaphthalene to 1H-indenylidene carbene rearrangement by intramolecular trapping in a flash vacuum pyrolytic reaction. *Aust J Chem*, 1987, 40 (1): 107

The Oxidation Coupling Reaction of 3-Hydroxy-1, 8-naphthalic Anhydride

*Liu Hanbao * Liang Zhuo Xu Zunle*

Abstract In the presence of FeCl₃ · 6H₂O or Cu (II) · amine complex, the oxidation coupling reaction of 3-hydroxy-1, 8-naphthalic anhydride were studied in methanol, acetonitrile or water, 3, 3'-Dihydroxy-4, 4'-bi-1, 1', 8, 8'-naphthalic anhydride was obtained in good yield.

Keywords biaromatic compound, oxidation coupling reaction, FeCl₃ · H₂O, copper (II)-amine-complex

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275