

乙醛酸正丁酯与共轭双烯化合物的 Diels-Alder反应

黄锦珂 陈旭波*

(化学系)

摘 要

乙醛酸正丁酯作为亲双烯体与2-乙氧基-1,3-丁二烯在60°C加热,两种分子间进行Diels-Alder反应。乙醛酸正丁酯与反-1-苯基-1,3-丁二烯在80~85°C加热,则两分子二烯间进行D-A反应。分别得到新的加成产物。用波谱鉴定了两种加成物的结构。用前线分子轨道(FMO)理论可以说明上述反应的区域选择性与位置选择性。

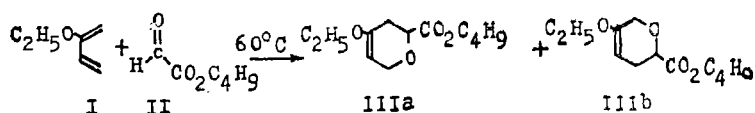
关键词 Diels-Alder反应,乙醛酸正丁酯,2-乙氧基-1,3-丁二烯,区域选择性

羰基杂亲双烯与共轭双烯的Diels-Alder(下称D-A)反应是直接合成二氢吡喃环的一种简单而有效的方法,这类反应在有活性的内酯类化合物和糖类化合物的合成中有广泛的应用^[1,2]。羰基化合物作为亲双烯体,在一般反应条件下,反应活性较低,只有带强拉电子基团的羰基化合物,才能与双烯进行D-A反应。近20多年来,对羰基化合物的D-A反应进行了大量工作^[3],但到目前为止,对2-烷氧基-1,3-丁二烯及带共轭取代基团的双烯在一般条件下与羰基化合物进行D-A反应,尚未见报道。本文选择了2-乙氧基-1,3-丁二烯(I)和反-1-苯基-1,3-丁二烯(IV)分别与乙醛酸正丁酯(II)在一般条件下进行反应,I与II进行了 $\pi 4_s + \pi 2_s$ 的D-A的反应,而反-1-苯基-1,3-丁二烯却进行了自身的 $\pi 4_s + \pi 2_s$ 的D-A反应。上述反应分别得到新的加成产物。

1 实验结果与讨论

1.1 2-乙氧基-1,3-丁二烯(I)与乙醛酸正丁酯(II)的D-A反应

1.1.1 加成物的结构鉴定



I与II在通氮、黑暗中进行D-A反应,对所得主要加成产物进行了质谱、IR、¹H

本文1990年10月25日收到

*现在汕头公元感光材料公司有机合成厂工作

NMR等波谱测定, 其分析数据列于表1、2.

表1 加成物(Ⅲ_a或Ⅲ_b)的测定数据

Tab.1 The data of adducts (Ⅲ_a or Ⅲ_b)

无色透明液体	b.p. 138~140°C/8mmHg
MS(M ⁺) 228	分子式 C ₁₂ H ₂₀ O ₄
IR · ν _{max} ^{KBr} (cm ⁻¹) 3015, 1610(s, C=C), 2975, 2870(s, 饱和的>C-H),	
1730(s, 酯上的C=O), 1610, 1430(s), 830, 780(三取代	
烯键), 1250(s), 1160(s), 1100, 1050(s, >C-O)	

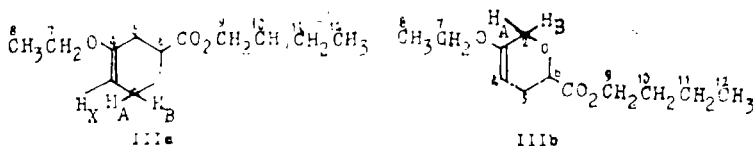
表2 加成物(Ⅲ_a或Ⅲ_b)的¹H NMR谱(δppm)

Tab.2 ¹H NMR spectra of adducts (Ⅲ_a or Ⅲ_b)

δ值(实测)	0.8~1.1(m)	1.2~1.8(m)	2.2~2.5(m)	3.6~4.8(m)
δ值(计算) ^[4]	0.8~1.1	1.2~1.7	2.0~2.5	3.5~4.6
与δ值相适 应的H数	3	7	2	8

根据质谱的分子离子峰为228, 可以知道加成物的分子式是C₁₂H₂₀O₄, 说明加成物是I与Ⅱ按1:1分子加成反应获得; 红外光谱中有烯键、三取代烯键、羰基、醚基等强特征吸收峰及通过对¹H NMR谱的分析, 可以推断两分子间按π_{4s}+π_{2s}方式进行加成反应.

加成物有两种可能的结构异构体(Ⅲ_a和Ⅲ_b).



按经验公式计算^[4], 加成产物Ⅲ_a与Ⅲ_b的¹H NMR谱的δ值: C₆、C₉、C₃(结构Ⅲ_b的C₄)应为4.0~4.6; C₂、C₇应为3.5~4.0; C₅应为2.0~2.5; C₈、C₁₀、C₁₁、C₁₂应为0.8~1.7ppm. 这些数值和H数目与实测的数据相符.

不管是结构Ⅲ_a还是结构Ⅲ_b, 它们C₂氢的δ值均落在3.5~4.0ppm的区域内, 但两者的结构不同, C₂氢应具有不同的吸收情况. Ⅲ_b的C₂的邻位C和氧没有质子, 因此, C₂的两个质子H_A与H_B应该组成一个AB体系. 而结构Ⅲ_a的C₂的H_A、H_B与邻近烯键C的H_x形成ABX体系^[5], 在其¹H NMR吸收谱中应能找到4组等距离的吸收峰. 表3列出了Ⅲ_a在3.5~4.2ppm中各吸收峰的有关数据, 在这组复杂的吸收峰中确实找到4对等裂距的吸收峰, (即J_{AB}=11.96Hz)这个相等的等裂距是典型的ABX体系中AB部份吸收, 因此可以确认所得主要加成物的结构应该是Ⅲ_a.

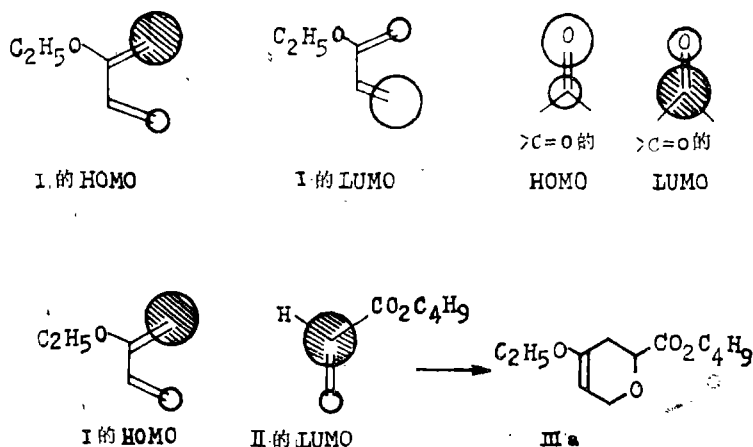
表3 III_a的¹H NMR谱(δ3.5~4.2ppm)
 Tab.3 ¹H NMR data of III_a(δ3.5~4.2ppm)

NO.	Freq(Hz)	ppm
15	373.77	4.171
16	369.38	4.122
17	368.64	4.097
18	364.74	4.070
19	358.88	4.005
20	356.68	3.980
21	351.31	3.920
22	346.92	3.882
23	345.94	3.860
24	340.82	3.803
25	338.86	3.781
26	333.98	3.727
27	331.78	3.707
28	326.90	3.648
29	324.95	3.626
30	220.70	2.463

$$\nu_{17} - \nu_{20} = 368.64 - 356.68 = 11.96 \quad \nu_{19} - \nu_{22} = 358.88 - 346.92 = 11.96$$

$$\nu_{23} - \nu_{26} = 345.94 - 333.98 = 11.96 \quad \nu_{25} - \nu_{28} = 338.86 - 326.90 = 11.96 \text{ Hz}$$

1.1.2 反应区域选择性的理论估计 按照前线分子轨道(FMO)理论,在羰基化合物与双烯的D-A反应中,由于羰基化合物的FMO能量比双烯的FMO能量低,因此,在上述的D-A反应中,应由双烯 I 的HOMO与亲双烯 II 的LUMO所支配⁽⁶⁾。根据Houk⁽⁷⁾提出的预言区域选择性的FMO法, I 与 II 的FMO系数示意图如下:

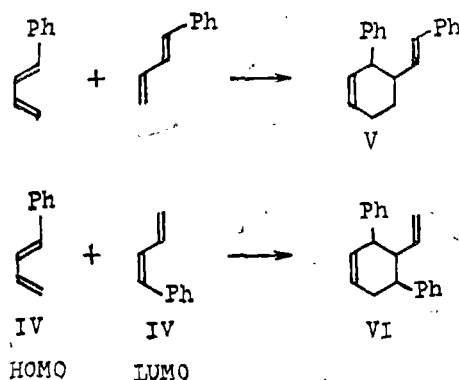


在我们的实验中,只得到结构式为 III_a 的主要加成产物,这与FMO理论所预测的相符。

1.2 反-1-苯基-1,3-丁二烯(IV)在乙醛酸正丁酯(I)存在下的D-A反应

为了探索带有共轭基团的共轭双烯与羰基化合物之间的D-A反应, IV与I在氮气保护、避光的条件下于80~85℃加热120h, 得到的是两分子IV进行 $\pi 4_s + \pi 2_s$ 加成产物(得不到IV与I之间加成产物, 说明带共轭基团的双烯作为亲双烯体, 反应性大于羰基化合物)。

1.2.1 加成产物的结构鉴定 两分子羰基进行D-A反应时, 加成可以发生于作为亲双烯体分子中不同的双键上, 可得产物(V)或(VI)。



产物的MS、IR、 ^1H NMR数据见表4。

表4 两分子IV相互加成产物VI的波谱数据

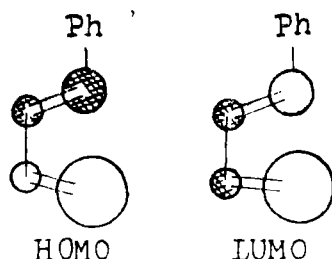
Tab.4 MS, IR and ^1H NMR spectra of adduct

MS(M^+)	260	分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$
IR $\cdot \nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1})	3060(s), 3040(s), 3010, 2940(s), 2880(s), 2840, 1950, 1875, 1800, 1750, 1650, 1600, 1500(s), 1450(s), 1070, 1020, 965(s), 830, 750(s), 700(s)	
^1H NMR(δ ppm)	1.2~2.6 (m, 6 H, 亚甲基与次甲基C-H), 5.5~6.4 (m, 4 H, 烯键C-H), 7.0~7.5 (m, 10H, 苯环C-H).	

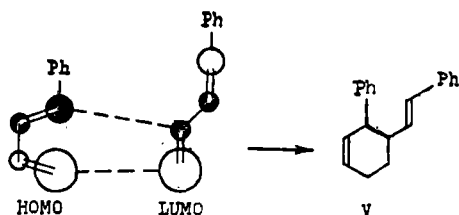
根据MS的 M^+ 是260, 可以知道加成产物的分子式是 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$, 说明两分子IV是按1:1分子加成反应生成的。IR中有环烯键, 苯环, 和反式双取代等强特征吸收, 由此推测两分子IV按 $\pi 4_s + \pi 2_s$ 方式进行加成反应, 再从加成物的IR中, 在 965cm^{-1} 有强吸收峰, 说明它具有反式二取代乙烯键^[8]它, 的 ^1H NMR谱中具有6个亚甲基和次甲基氢, 4个烯键氢, 可以证明加成物是V而不是VI。

1.2.2 反应位置选择性的理论估计 按照FMO理论中Houk的定性模型^[9], IV的

FMO 有关原子轨道系数示意如下图:



根据Houk^[7]提出预言区域选择性和位置选择性的FMO法,作为亲双烯体的一分子Ⅳ应该以远离苯环的双键与另一分子Ⅳ进行加成反应:



所得的加成物应该是V,这与我们的实验结果相符。

2 实验部份

2.1 仪器

沸点未校正。IR用美国Nicolet公司5DX-FTIR光谱仪测定,KBr压片。¹H NMR谱用Jeol公司FX-90Q核磁共振仪测定,CDCl₃为溶剂,TMS为内标,MS用美国VG公司ZAB-HS质谱仪测定。

2.2 原料合成

I按文献[9]合成,II按文献[10]合成,IV按文献[11]合成。

2.3 加成反应

I与II的加成反应:于封管中加入20mmol I与20mmol II,通氮,封管,用黑布包住,在60℃反应50h,得淡黄色透明溶液,减压蒸馏,收集138~140℃/8mmHg,粗产率37%。粗产物用硅胶柱层析,石油醚与乙酸乙酯作洗脱剂,得无色透明液体的加成物III_a,b.p.138~140℃/8mmHg。

IV在II存在下的加成反应:于封管中加入IV和II各9mmol及少量对苯二酚,通氮,封管,用黑布包住,在80~85℃反应120h,蒸去未反应的反应物,残留物用硅胶柱层析分离,用石油醚洗脱得无色透明液体加成产物V 0.5g(产率42%),b.p.138℃/4mmHg。

参 考 文 献

- 1 Chielewski M, Jurozak J. *J Org Chem*, 1981; 46: 2230
- 2 Danishefaky S J, Marring C J. *J Am Chem Soc*, 1985; 107: 1269
- 3 Weinreb S M, Staib R R. *Tetrahedron*, 1982; 38: 3100
- 4 赵天增编著. 核磁共振氢谱. 北京: 北京大学出版社, 1983: 30
- 5 *Ibid.*
- 6 Flemming L. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*. New York: John Wiley, 1970: 115, 127, 140
- 7 Hauk K N. *J Am Chem Soc*, 1973; 95: 4092
- 8 Silverstein R M, Basher G C, Morrill T C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 4th Ed, New York: John Wiley & Sons, 1981: 110
- 9 Dykstra H B. *J Am Chem Soc*, 1935; 57: 2255
- 10 (a) Campbell A N. *J Am Chem Soc*, 1929; 1111
(b) Wolf F J, Weijlard J. *Organic Synthesis*. Coll Vol 4, New York: John Wiley, 1963: 124
- 11 (a) Colonge J, Marey R. *Organic Synthesis*. Coll Vol 4, New York: John Wiley, 1963: 601
(b) Grummitt O, Becker E I. *Organic Synthesis*. Coll Vol 4, New York: John Wiley, 1963: 771

The Diels-Alder Reaction of *n*-Butyl Glyoxylate and Diene Compounds

Huang Jinke* Chen Xubo

Abstract

The Diels-Alder reaction of *n*-butyl glyoxylate with 2-ethoxyl-1, 3-butadiene at 60°C was investigated and the main adduct 3-ethoxyl-6-butoxycarbonyl-5, 6-dihydro-2H-pyran was isolated. The D-A reaction between two molecules of *trans*-1-phenyl-1, 3-butadiene at 80~85°C in the presence of *n*-butyl glyoxylate affords main adduct 3-phenyl-4-styryl cyclohexene. The structures of above adducts were determined by MS, IR and ¹H NMR. The regioselectivity and site selectivity of above cycloadditions can be elucidated by FMO theory.

Keywords Diels-Alder reaction, *n*-butyl glyoxylate, 2-ethoxyl-1, 3-butadiene, regioselectivity, *trans*-1-phenyl-1, 3-butadiene

● Department of Chemistry