

· 研究简报 ·

在不同介质中均相及异相
Diels-Alder 反应的研究谢周 曾奇* 徐贤恭
(化学系)**关键词** 双烯合成, 立体化学, 介质效应

Diels-Alder反应的定位选择性和立体选择性, 近年很受注意, 报道了许多研究成果。前线分子轨道理论很好地解释了众所周知的内型规则^[1]。但是, 不同溶剂和添加物对于各种Diels-Alder反应的立体选择性都有不同的影响。Gonzalez和Holt^[2]在三元混合溶剂体系中, 研究环戊二烯和甲基丙烯酸甲酯的环加成反应, 发现当添加表面活性剂时, 体系相态变化能改变endo和exo产物的分布。M'etral和Vogel^[3]在不同介质中研究了双烯化合物和甲基乙烯基酮的Diels-Alder反应, 改变溶剂和催化剂会使endo和exo产物的比率有很大变化。Diels-Alder反应在有机合成中的地位很重要, 很有必要进行深入的研究。

本文在均相和异相的条件下, 研究了环戊二烯和丙烯醛在乙醚、丙酮、二氯甲烷、乙醇和水等介质中反应, 生成endo和exo两种立体异构体的分布。对于这种Diels-Alder反应来说, 反应的相态, 反应的介质, 固相催化剂的不同处理情况, 对于反应的立体选择性都有一定的影响。

实验部分

试剂 皂土是上海试剂四厂生产的化学纯产品。其余试剂和溶剂都是分析纯商品。丙酮, 以灼烧过的 K_2CO_3 干燥后, 重蒸。

NMR谱测定 产物的¹H NMR谱用FX90Q核磁共振仪测定, TMS内标, $(CD_3)_2CO$ 作溶剂。endo异构体的特征峰 $\delta = 9.423$ ppm (d, $J = 2.2$, -CHO); exo异构体的特征峰 $\delta = 9.773$ (d, $J = 2.0$, -CHO)。以此确定endo/exo的比率。

含Fe(III)皂土的制备 将皂土磨细过筛(200目), 在1 M的 $FeCl_3$ 溶液中浸泡24小时。然后用蒸馏水洗涤, 直至用 $AgNO_3$ 检查无白色氯化银沉淀为止。离心分离, 去掉

本文1986年7月收到

* 中国科学院广州化学研究所

上层浑浊液, 置皂土于盛有氯化钙的真空干燥器中真空干燥, 得浅黄色的粉末。测定了皂土的交换量^[4]为46.44me/100g。

环加成反应 环戊二烯由双环戊二烯制取, 170°C裂解, 收集40°C的馏分。

A. 将新蒸的环戊二烯1.98g(30mmol)、丙烯醛1.69g(30mmol), 与50ml溶剂及5g经过处理的皂土混合, 室温下振荡2小时。反应后抽滤, 滤液减压蒸去溶剂; 固体皂土用丙酮在索氏抽提器中抽提, 减压蒸去丙酮, 合并产物。对于在水介质中的反应, 用乙醚萃取滤液, 再减压蒸去乙醚。

B. 将2.31g(35mmol)环戊二烯和1.96g(35mmol)丙烯醛分别加到500ml水、500ml的5.0M尿素(150g)水溶液、500ml的1.1M碳酸胍(100g)水溶液和500ml的1.8M氯化锂^[5](39g)水溶液中, 室温振荡两小时。反应后, 用乙醚萃取, 再减压蒸去乙醚。

结果与讨论

在溶液中, 均相进行反应, 产物异构体endo/exo比率略为增高(表1)。其中以乙醇和二氯甲烷为溶剂增高比较多, 形成endo异构体的优势比较强, 可以达到近82%。包括质子性溶剂和非质子性的溶剂, 根据静电效应进行解释, 假定生成endo产物的过渡态, 其极性比exo过渡态的极性强^[7], 溶剂的极性愈强, 生成endo异构体的比例就愈大。按溶剂极性的这种标度, 二氯甲烷($\mu = 5.17 \times 10^{-30} \text{C}\cdot\text{m}$)的极性应当比乙醚($\mu = 4.34 \times 10^{-30} \text{C}\cdot\text{m}$)和丙酮($\mu = 9.54 \times 10^{-30} \text{C}\cdot\text{m}$)都强, 而和溶剂极性的经验性标度 a^{14N} ^[8]的顺序相一致(a^{14N} : 乙醇16.030; 二氯甲烷15.752; 丙酮15.527; 乙醚15.334)。

表1 在有机溶剂中均相和异相反应, 产物异构体endo/exo的比率*

Tab.1. Endo/Exo Product Ratios in the Hetero- and Homogeneous Diels-Alder Reactions of Cyclopentadiene with Acrolein in Organic solvents

溶 剂	均相反应	含Fe(III)皂土	Fe(NO ₃) ₃ /皂土**	活化皂土***
无	2.58			
无水(C ₂ H ₅) ₂ O	2.61	2.41	2.36	2.64
CH ₃ COCH ₃	2.76	1.50	2.58	2.57
CH ₂ Cl ₂	3.31	2.06	3.83	2.01
无水C ₂ H ₅ OH	4.43	1.16	2.65	2.37

*方法A。

**Fe(NO₃)₃/皂土按Cornelis和Laszlo的方法^[6]制备。

***过筛(200目)的皂土, 在150°C活化8小时。

在溶液中, 于含Fe(III)皂土的作用下, 进行异相反应, 则使endo/exo的比率降低, 在乙醇、丙酮和二氯甲烷中的反应, 比率降低比较显著。在乙醇中反应, endo异构体的含量只及54%。这表明反应很大程度是在固体界面上进行的。发生反应的微观环境改变,

使exo异构体的含量增大。另一方面,如果有过多的游离硝酸铁存在,Fe(Ⅲ)含量很高,情况又不同。除了在乙醇中的反应,产物分布变化比较大之外,其余和均相反应悬殊不大。对于在活化皂土作用下所进行的反应,在二氯甲烷中,产物的endo/exo比率下降,在乙醇中也有所下降,而在乙醚和丙酮中则变化不大。总的来说,在乙醇中反应,立体选择性变化比较大;在乙醚中反应,立体选择性的变化就小得多。

同样,在水溶液中进行反应,调节反应条件,也可以使立体选择性发生较大的变化。水溶液有利于生成endo/加成物^[9],水是极性很强的质子性溶剂,这符合介质极性效应对endo/exo比率影响的规律^[7]。实验结果表明,在水中反应,产物异构体endo/exo比率同样有所提高(表2)。

丙烯醛是水溶性,环戊二烯在水中的溶解度只能达到0.0103mol/l^[10]。由于溶解

表2 在水介质中反应,产物异构体endo/exo的比率
Tab.2. Endo/Exo Product Ratios in Diels-Alder Reactions of
Cyclopentadiene with Acrolein in water

添加的物质	方法	环戊二烯和丙烯醛的浓度	endo/exo
无	B	0.07M	4.49
尿素(5.0M)	B	0.07M	4.21
LiCl(1.8M)	B	0.07M	3.54
碳酸胍(1.1M)	B	0.07M	1.97
无	A	0.6M	3.03
活化皂土	A	0.6M	2.73
含Fe(Ⅲ)皂土	A	0.6M	1.23

不良,出现不互溶的两相。大部分作用物分别在这两相中存在,但选择性仍然很高。提高分离相的浓度,endo异构体的比率下降,每种反应物的浓度达0.6M时,选择性还是比较高的。

在水溶液中的反应,体系中除了极性效应之外,还有疏水作用^[11]存在。盐改变介质的疏水性,添加氯化锂,发生盐析,疏水作用增强。尿素容易与水形成氢键,在水溶液中,加入尿素则破坏水本身的有序结构,应当减弱疏水作用。但是,实验中加入这两种物质,都降低了endo异构体的比率。加入碳酸胍,生成endo异构体的比率降低得更加显著。对于这种情形尚难解释。在水介质中反应,添加含Fe(Ⅲ)的皂土,也显著降低生成endo异构体的比率。这点和前述有机溶剂的情形相类似。

参 考 文 献

- [1] 徐贤恭、谢周,化学通报,1984,5,11.
- [2] A. Gonzalez, S. L. Holt, *J. Org. Chem.*, 47 (1982), 3186.
- [3] J. -L. M'etral, P. Vogel, *Tetrahedron Lett.*, 25(1984), 5387.

- [4] D. T. B. Tennakoon, J. M. Thomas, M. J. Tricker, J. O. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1974, 2207.
- [5] Ю.Б. 卡尔雅金等著, 《无机化学试剂手册》, 化学工业出版社, 1958, 340.
- [6] A. Cornelis, P. Laszlo, *Synthesis*, 1980, 849.
- [7] J. A. Berson, Z. Hamlet, W. A. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962), 297.
- [8] B. R. Knauer, J. J. Napier, *J. Am. Chem. Soc.*, 98(1976), 4395.
- [9] R. B. Woodward, H. Baer, *J. Am. Chem. Soc.*, 70(1948), 1161.
- [10] A. Streitwieser, Jr., L. L. Nebenzahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 98(1976), 2188.
- [11] C. Reichardt, *Solvent effects in Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim, 1979, 19.

Hetero- and Homogeneous Diels-Alder Reactions in Various Solvents

Xie Zhou Zeng Qi Xu Xiangong

Abstract

The ratios of stereoisomeric products in the hetero- and homogeneous Diels-Alder additions of cyclopentadiene to acrolein in various solvents (diethyl ether, acetone, dichloromethane, ethanol and water) were determined. The endo/exo product ratio of the homogeneous reactions in the solutions increases slightly with increasing solvent polarity. In the heterogeneous Diels-Alder reactions, however, the distribution of the products in different media is not a simple relationship.

Keywords diene synthesis, stereochemistry, solvent effect