

# 轴不对称联芳香化合物的研究\*

## 4. 光学纯的1,1'-联-2-萘酚烷基醚的简便合成方法

许遵乐 黄文洪 涂敬仁 谢颂凯  
(化学系)

### 摘 要

本文报导在 $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 促进下, S-(-)-或R-(+)-1,1'-联-2-萘酚(1)和卤代烷进行的O-烷基化反应,得到构型保持的产物。当1和一元卤代烷 $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$ ,  $n\text{-BuBr}$ 和 $t\text{-BuCl}$ 反应时,主要得到单取代的O-烷基化产物;1和二卤( $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ )甲烷反应则得高产率的双取代O-烷基化环醚;而当1和1,2-二卤( $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ )乙烷反应则同时生成O-和C-两种烷基化产物。

**关键词** 1,1'-联-2-萘酚, 1,1'-联-2-萘酚烷基醚, 烷基化反应, 轴不对称联芳香化合物, 氟化钾

由光活性的1,1'-联-2-萘酚(1)<sup>[1]</sup>制备构型保持的衍生物,由于它们在不 对称合成上的用途而受到重视,某些光活性1的衍生物具有手性识别作用而作为对映异构体的拆分剂<sup>[2]</sup>,不对称还原的模型化合物<sup>[3]</sup>和不对称还原试剂<sup>[4]</sup>等。但光活性1在碱性或酸性环境中会发生消旋化<sup>[2]</sup>,为此,亟待寻找构型保持的合成1的衍生物的新方法。

制备光活性1的O-烷基化衍生物以往多数使用叔丁醇钾或氢化钠等试剂和1作用后与卤代烷发生亲核取代反应<sup>[2,4]</sup>。这些试剂均具强碱性,要求在水条件下进行长时间的反应,一般产率不高。

在水氟化钾存在下,氟负离子可与酚羟基的氢之间形成氢键而增强羟基氧的亲核能力<sup>[5]</sup>,前人认为水的存在将大大减少氟负离子活性,因而阻碍O-烷基化反应。我们使用过量的中性 $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作促进剂,在温和的条件下使S-(-)-1, R-(+)-1及(±)-1分别和多种一元及二元卤代烷进行反应,可得到较高产率的O-烷基化产物。经

本文1986年8月收到

\* 中国科学院基金资助的课题。刘锋参加部分实验工作

NMR方法证实, 反应过程不发生消旋化。1和t-BuCl反应也可得到少量的O-烷基化产物, 尽管产率较低, 但用其他方法则难以实现。

## 结果与讨论

### 1. S-(-)-, R-(+)-, (±)-1, 1'-联-2-萘酚(1)和一元卤代烷的反应

在温和的条件下, S-(-)-1, R-(+)-1和(±)-1分别和一元卤代烷在DMF溶剂中发生反应, 用薄层色谱跟踪, 当R-X为CH<sub>3</sub>I, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>I, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHBr, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br, 1:R-X:KF·2H<sub>2</sub>O的摩尔比为1:1.5:11时, 主要得到单取代的O-烷基化产物, 而且当R-X的比例增加时, 仍以单取代产物为主; 在相同的条件下用t-BuCl和1进行反应, 主要得到消除产物(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>, 当反应温度为50℃时, 反应20小时有16%的1转化成单取代的O-叔丁基产物3e, 加大t-BuCl的摩尔比及延长反应时间均未能提高此反应的转化率, 也没发现双取代O-叔丁基产物。反应条件及结果见表1。

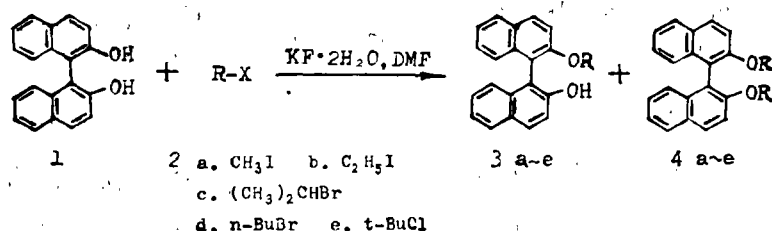
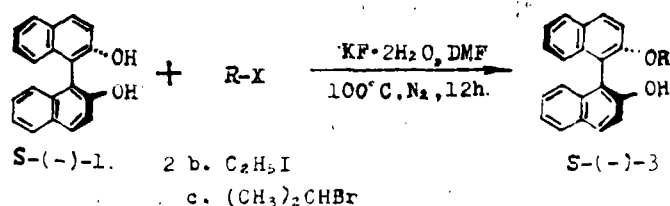


表1 (±)-1和一元卤代烷在KF·2H<sub>2</sub>O作用下的反应条件和结果

Tab. 1. Conditions and results of the alkylation of (±)-1 with monobasic alkyl halides in the presence of KF·2H<sub>2</sub>O

| 卤代烷(2)<br>Alkyl halides                      | 反应温度<br>Temp.<br>(°C) | 反应时间<br>Time<br>(h) | 单烷基化产物3<br>Product of mono-alkylation |               |                    | 双烷基化产物4<br>Product of di-alkylation |               |
|----------------------------------------------|-----------------------|---------------------|---------------------------------------|---------------|--------------------|-------------------------------------|---------------|
|                                              |                       |                     | 产物<br>Product                         | m. p.<br>(°C) | 产率<br>Yield<br>(%) | 产物<br>Product                       | m. p.<br>(°C) |
| CH <sub>3</sub> I(2a)                        | 100                   | 8                   | (±)-3a                                | 151-2         | 85.7               | (±)-4a                              | 190-1         |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> I(2b)        | 100                   | 8                   | (±)-3b                                | 132-3         | 84.0               | (±)-4b                              | 104-5         |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHBr<br>(2c) | 100                   | 12                  | (±)-3c                                | 150-1         | 72.9               | (±)-4c                              | 73-4          |
| n-BuBr(2d)                                   | 100                   | 8                   | (±)-3d                                | 91-91.5       | 81.0               | (±)-4d                              | —             |
| t-BuCl(2e)                                   | 50                    | 20                  | (±)-3e                                | 143-4         | 16                 | (±)-4e                              | —             |

使用光活性1进行反应时得到构型保持的产物。例如,



反应条件及结果见表2。

表2 R-(+)-或S-(-)-1和一元卤代烷在 $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作用下的反应结果

Tab. 2. Results of the alkylation of R-(+)- or S-(-)-1 with monobasic alkyl halides in the presence of  $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

| 光学活性1<br>Optical active |                          | 卤代烷2<br>Alkyl halides               | 光学活性产物3<br>Optical product |                 |                                                      |                              |
|-------------------------|--------------------------|-------------------------------------|----------------------------|-----------------|------------------------------------------------------|------------------------------|
| 构型<br>Configuration     | 光学纯度<br>Optical pure (%) |                                     | 构型<br>Configuration        | 产率<br>Yield (%) | $[\alpha]_D^{20}$ (浓度, 溶剂)<br>(Concentration, Solv.) | m.p.<br>( $^\circ\text{C}$ ) |
| R-(+)-1                 | 96                       | a. $\text{CH}_3\text{I}$            | R-3a                       | 72.0            | $+46.8^\circ$<br>(0.3, EtOH)                         | 110-110.5                    |
| S-(-)-1                 | 100                      | b. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ | S-3b                       | 63.8            | $-51.9^\circ$<br>(0.3, EtOH)                         | 108-9                        |
| S-(-)-1                 | 100                      | c. $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$     | S-3c                       | 76.2            | $-107.8^\circ$<br>(0.3, EtOH)                        | 147-8                        |

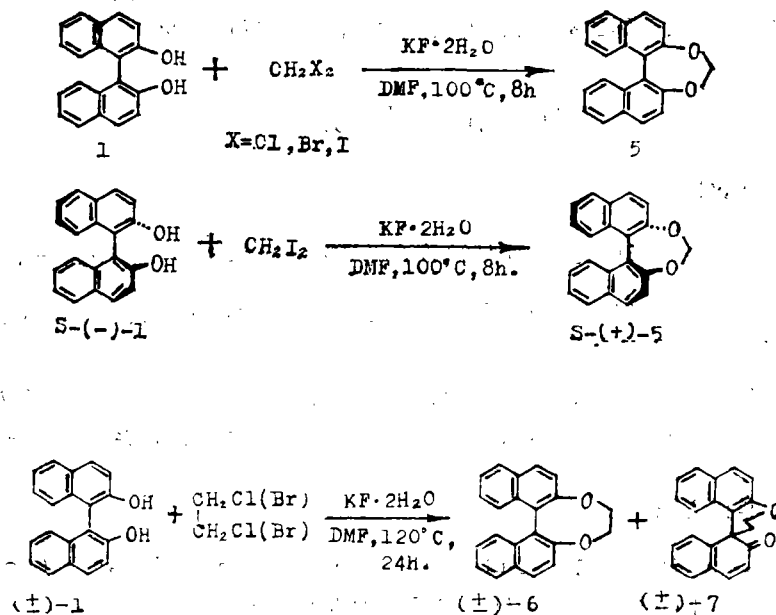
我们使用手性位移试剂 $[\text{Eu}(\text{hfbf}_3)_3]$ , 通过 $^1\text{H-NMR}$ 技术证明, 光活性的1在以上的反应条件下不发生消旋化, 得到构型100%保持的产物。

所有产物都经MS,  $^1\text{H-NMR}$ 鉴定并测定了有关的物理常数。发现(±)-4c的熔点与文献值差异甚大, 本文合成的(±)-4c(2,2'-二异丙氧基-1,1'-联萘)的熔点为 $73\sim 4^\circ\text{C}$ (石油醚), 而文献<sup>[6]</sup>数据为 $151^\circ\text{C}$ , 这一数值刚好与本文合成且经各种分析数据确认的(±)-3c(2-羟基-2'-异丙氧基-1,1'-联萘)相同, 表明文献值有误。

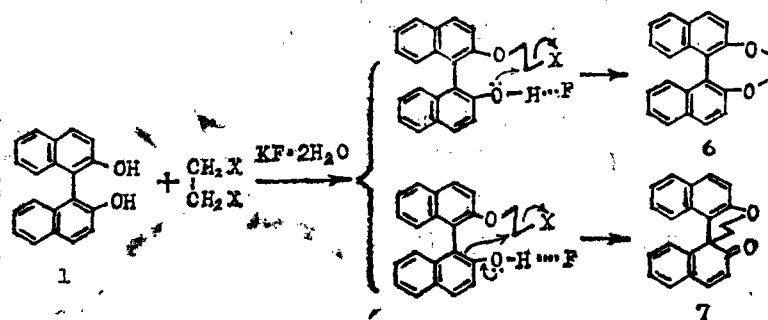
## 2. 1,1'-联-2-萘酚(1)和二卤(Cl, Br, I)甲烷及1,2-二卤(Cl, Br)乙烷的反应

S-(-)-1, (±)-1在 $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 存在时和二卤甲烷( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{I}_2$ )在与上述类似的条件下也可顺利地进行亲核取代反应, 分别得到高产率的O-完全烷基化产物S-(+)-5和(±)-5。

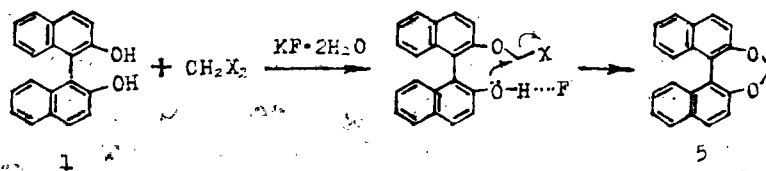
在类似的条件下, 1和1,2-二卤(Br, Cl)乙烷虽也可发生反应, 但反应速度及1的转化率却远不及二卤甲烷。在 $120^\circ\text{C}$ 反应24小时后, 1的转化率也只有60%, 而且同时生成两种产物6和7, 经薄层扫描测定6:7=1:2。



反应产物经柱层析或分别使用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ -石油醚进行重结晶可得到纯净的 (±)-6 和 (±)-7。这一反应可能经历如下过程:



1 与  $\text{CH}_2\text{X}_2$  反应时则显然由于空间因素只能按比较单一的过程进行反应, 因而未能生成与 7 相似的产物。



由此可见,在联萘衍生物中由于两个萘环不共平面,有足够的空间可形成5和稳定的六元环结构7,但八元环的6张力较大因而成为次要的反应产物。

## 实验部分

### 1. 试剂和仪器

1自制<sup>[1]</sup>, S-(-)-1的光学纯度100% (经NMR测定,下同),  $[\alpha]_D^{20} - 40.1^\circ$  (0.5, EtOH), R-(+)-1光学纯度96%,  $[\alpha]_D^{20} + 37.0^\circ$  (0.5, EtOH), 其他试剂为经常规处理的实验试剂。

熔点用毛细管法测定, 未经校正, <sup>1</sup>H-NMR用JEOL FX90Q核磁共振仪测定, 比旋光度用WZZ-T1型旋光仪测定, UV用岛津UV-240型紫外分光光度计测定。

### 2. 实验操作方法

A法 将4.0g(14mmol)1, 30ml DMF, 15g (160mmol) KF·2H<sub>2</sub>O投进带回流冷凝管的烧瓶中, 于60℃搅拌15分钟, 然后滴加进21mmol的卤代烷, 于100℃搅拌8小时。反应混合物冷至室温, 搅拌下加入30ml 5% NaOH和100ml水, 粗产物成沉淀析出, 抽滤后用苯重结晶得一元O-烷基化产物。母液浓缩物用30g硅胶进行柱层析, 用石油醚-丙酮淋洗可分离得少量的二元O-烷基化产物。

B法 572mg(2mmol)的R-(+)-或S-(-)-1, 3.0g(32mmol) KF·2H<sub>2</sub>O, 6ml DMF, 在N<sub>2</sub>保护下于60℃搅拌半小时, 然后滴加进3mmol卤代烷, 于100℃搅拌12小时, 反应物冷却后加入30ml水, 所得固体粗产物经30g硅胶进行柱上层析, 用石油醚-丙酮淋洗。

C法 将4.0g(14mmol)1, 15g(160mmol)KF·2H<sub>2</sub>O, 30ml DMF投入带回流冷凝管的烧瓶中, 于60℃搅拌半小时后滴加进20mmol 卤代烷, 加热搅拌, 在开始4小时内每隔半小时加进10mmol 卤代烷, 然后加热搅拌至所规定时间, 蒸出未反应的卤代烷, 反应物冷却后加入100ml水, 收集析出的沉淀物用硅胶进行柱上层析, 用石油醚-乙酸乙酯作淋洗溶剂。

### 3. (±)-, R-(+)-1和碘甲烷反应制备2-甲氧基-2'-羟基-1,1'-联萘[(±)-3a, R-(+)-3a]

A法 4.0g(14mmol) (±)-1, 15g(160mmol)KF·2H<sub>2</sub>O, 30ml DMF, 3.0g (21mmol) CH<sub>3</sub>I, 得(±)-3a 3.6g 无色棱柱状晶体(苯溶剂中), m.p.151-2℃, 产率85.7%, <sup>1</sup>H-NMR δ(ppm) 3.86(s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.91(s, 1H, OH), 7.21-7.52(m, 8H, Ar-H), 7.84-8.10(m, 4H, Ar-H), Ms(m/e) 300(M<sup>+</sup>) 及2,2'-二甲氧基-1,1'-联萘[(±)-4a] 100mg (2.3%), m.p.190-1℃ (文献值190-1℃<sup>[7]</sup>), <sup>1</sup>H-NMR, δ(ppm) 3.74(s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 7.11-7.48(m, 8H, Ar-H), 7.80-8.01(m, 4H, Ar-H)。

B法 572mg (2mmol) R-(+)-1, 3.0g (32mmol)  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 430mg (3mmol)  $\text{CH}_3\text{I}$ , 得 R-(+)-3a 433mg 无色棱片状晶体, 产率 72.6%, m.p. 110-110.5°C [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> + 46.8 (0.3, EtOH), 光学纯度为 96%, 即 100% 构型保持。<sup>1</sup>H-NMR 同 A。

4. (±)-, s-(-)-1 和碘乙烷反应制备 (±)-和 s-(-)-2-乙氧基-2'-羟基-1,1'-联萘[(±)-3b, s-(-)-3b]

A法 4.0g (14mmol) (±)-1, 15g (160mmol)  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 3.1g (20mmol)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ , 分别得 3.7g 无色棱柱状晶体, 产率 84.1%, m.p. 132-133°C; <sup>1</sup>H-NMR,  $\delta$ (ppm) 1.08 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.05 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ -), 5.01 (s, 1H, OH), 7.00-7.50 (m, 8H, Ar-H), 7.75-8.05 (m, 4H, Ar-H); Ms (m/e), 314 ( $\text{M}^+$ ); UV,  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  (nm) 228 ( $\epsilon$   $1.37 \times 10^5$ ), 280 ( $\epsilon$   $1.86 \times 10^4$ ), 338 ( $\epsilon$   $1.36 \times 10^4$ ); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ), 3550, 3060, 2976, 1612, 1583, 1503, 1264, 1236, 1060, 800, 740。及 (±)-4b 120mg (2.3%) 无色针状晶体, m.p. 104-5°C (文献值 90°C<sup>(6)</sup>); <sup>1</sup>H-NMR  $\delta$  (ppm) 1.04 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 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 ( $\epsilon$   $1.36 \times 10^5$ ), 280 ( $\epsilon$   $1.22 \times 10^4$ ), 338 ( $\epsilon$   $7.65 \times 10^3$ ); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ), 3060, 2976, 1623, 1588, 1503, 1264, 1236, 1065, 800, 744。

B法 S-(-)-1 572mg (2mmol), 3.0g (32mmol)  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 0.60g (4mmol)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ , 得 S-(-)-3b 400mg。无色针状结晶, 产率 63.8%, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> - 51.9° (c 0.5, EtOH) 光学纯度 100%, m.p. 108-9°C; 得 2,2'-二乙氧基-1,1'-联萘(S-4b) 3mg 针状晶体, m.p. 130-130°C, <sup>1</sup>H-NMR 同 A。

5. (±)-, S-(-)-1 和 2-溴丙烷反应制备 (±)-, S-(-)-2-异丙基-2'-羟基-1,1'-联萘[(±)-3c, S-(-)-3c]

A法 8.0g (28mmol) (±)-1, 30g (320mmol)  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 5.0g (40mmol) 2-溴丙烷, 分别得 (±)-3c 6.7g 无色针状晶体, 产率 72.9%, m.p. 150-1°C; <sup>1</sup>H-NMR,  $\delta$ (ppm) 0.94-1.15 (D.D. 6H,  $\text{CH}_3$ ), 4.40 (m, 1H,  $\text{OCH}$ ), 5.08 (s, 1H, OH), 7.00-7.50 (m, 8H, ArH), 7.75-8.05 (m, 4H, ArH); Ms (m/e), 328.146 ( $\text{M}^+$ ), 286.099 ( $-\text{C}_3\text{H}_6$ ), 285.091 ( $-\text{C}_3\text{H}_7$ ), 267.081 ( $-\text{C}_3\text{H}_9\text{O}$ ); UV,  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  (nm) 228 ( $\epsilon$   $1.15 \times 10^5$ ), 280 ( $\epsilon$   $8.85 \times 10^3$ ), 338 ( $\epsilon$   $6.64 \times 10^3$ ); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3250-3600, 2984, 1630, 1588, 1505, 1276, 1228, 1108, 940, 815, 752。也得 (±)-2,2'-二异丙氧基-1,1'-联萘[(±)-4c] 0.12g, 无色棱柱状晶体, m.p. 73-4°C (文献值: 150-1°C<sup>(6)</sup>); <sup>1</sup>H-NMR,  $\delta$ (ppm) 0.91 (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 4.38 (m, 2H,  $\text{OCH}$ ), 7.13-7.43 (m, 8H, Ar-H), 7.80-7.95 (m, 4H, Ar-H); Ms (m/e) 370 ( $\text{M}^+$ ); UV,

$\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$  228 ( $\epsilon$   $9.17 \times 10^4$ ), 280 ( $\epsilon$   $8.26 \times 10^3$ ), 340 ( $\epsilon$   $4.13 \times 10^3$ ); IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2972, 1623, 1588, 1503, 1243, 1117, 990, 800, 744.

B法 S-(-)-1 572mg (2mmol), 3.0g  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 400mg (3.3mmol) 2-溴丙烷, 得S-(-)-3c 504mg 无色棱柱晶产率76.2%, m.p. 147-8°C,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  -107.8° (0.5, EtOH);  $^1\text{H-NMR}$ 同(±)-3c.

#### 6. (±)-1和1-溴丁烷反应制备2-丁氧基-2'-羟基-1,1'-联萘[(±)-3d]

A法 4.0g (14mmol) (±)-1, 15g (160mmol)  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 2.9g (21mmol) 1-溴丁烷, 从反应物中回收0.60g(±)-1, 转化率85%, 得无色片状晶体产物(±)-3d 3.30g, 产率80.9%, m.p. 91-91.5°C;  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta(\text{ppm})$  0.78(t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.24(m, 2H,  $>\text{CH}_2$ ), 1.68(m, 2H,  $>\text{CH}_2$ ), 4.80(t, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.01(s, 1H, OH), 7.17-7.48(m, 8H, Ar-H), 7.83-8.05(m, 4H, Ar-H); Ms(m/e) 342( $\text{M}^+$ ); UV,  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$  (nm) 228( $\epsilon$   $9.04 \times 10^4$ ), 280( $\epsilon$   $8.28 \times 10^3$ ), 338( $\epsilon$   $6.02 \times 10^3$ ); IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3445-3500, 3062, 2970, 1616, 1588, 1506, 1380, 1279, 1215, 1180, 1145, 1082, 815, 744.

#### 7. (±)-1和氯代叔丁烷反应制备(±)-2-叔丁氧基-2'-羟基-1,1'-联萘[(±)-3e]

C法 2.5g (8.7mmol) (±)-1, 12.0g (128mmol)  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 6.5g (70mmol) 氯代叔丁烷, 于50±5°C搅拌20小时. 回收2.02g (±)-1 (80.8%), 得无色针状晶体产物(±)-3e, 0.50g, 产率16.8%, m.p. 143-4°C;  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta(\text{ppm})$  1.07(s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 5.61(s, 1H, OH), 7.12-7.54(m, 8H, Ar-H), 7.80-8.00(m, 4H, Ar-H); Ms, (m/e), 342( $\text{M}^+$ ).

#### 8. (±)-, S-(-)-1, 和二卤(Cl, Br, I)甲烷反应制备(±)-, S-(+)-2,2'-甲叉二氧基-1,1'-联萘[(±)-5, S-(+)-5]

以下(1)至(3)按A法操作.

(1) 8.0g(28mmol) (±)-1, 30g (320mmol)  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 12g(45mmol)  $\text{CH}_2\text{I}_2$ , 得无色棱柱状晶体产物(±)-5 7.0g, 产率84.3%, m.p. 175-6°C;  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta(\text{ppm})$  5.66(s, 2H,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 7.15-7.55(m, 8H, Ar-H), 7.85-8.00(m, 4H, Ar-H); Ms(m/e), 298 ( $\text{M}^+$ ); UV,  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$  (nm) 214( $\epsilon$   $1.05 \times 10^5$ ), 305( $\epsilon$   $1.40 \times 10^4$ ).

(2) 8.0g (±)-1, 30g  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 7.8g (45mmol)  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ , 得8.0g (±)-5, 产率86.7%, m.p. 175-6°C.

(3) 8.0g (±)-1, 30g  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 10.2g (120mmol)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 得 6.5g 无色棱柱状晶体产物(±)-5, 产率74.5%, m.p. 175-6°C;  $^1\text{H-NMR}$ 同(1).

B法 572mg(2mmol) S-(-)-1, 3.0g (32mmol)  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 1.0g (3.7mmol)  $\text{CH}_2\text{I}_2$ , 得无色棱柱状晶体产物S-(+)-5, 520mg, 产率 85.0%,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  +758°(0.5,

EtOH), m.p. 181-2°C;  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta(\text{ppm})$  5.69(s, 2H,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 7.35-7.52 (m, 8H, Ar-H), 7.90-8.03 (m, 4H, Ar-H).

### 9. (±)-1和1,2-二卤(Br, Cl)乙烷的反应

A法 8.0g (28mmol) (±)-1, 30g (320mmol)  $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 7.9g (42mmol) 1,2-二溴乙烷, 于100°C搅拌24小时, 回收未反应的(±)-1 3.0g, 转化率62.5%, 得淡黄色针状产物(6+7的混合物) 4.8g, 此混合物经硅胶柱层析得无色针状晶体(±)-6 1.2g, (产率22%), m.p. 222-3°C(文献值: 222°C<sup>[2]</sup>);  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta(\text{ppm})$  4.10-4.39 (m, 4H,  $\text{OCH}_2-$ ), 7.10-7.50 (m, 8H, Ar-H), 7.70-8.00 (m, 4H, Ar-H);  $M_s$  (m/e) 312( $M^+$ ); 及无色棱柱状晶体(±)-7 2.5g (产率45.8%), m.p. 195-6°C(文献值195°C<sup>[2]</sup>);  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta(\text{ppm})$  2.14-2.41 (m, 2H,  $\text{C}-\text{CH}_2-$ ), 4.17-4.36 (m, 2H,  $\text{OCH}_2-$ ), 6.29-6.55 (m, 2H,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 6.75-7.77 (m, 10H, Ar-H);  $M_s$  (m/e) 312 ( $M^+$ ); IR (KBr), 1664  $\text{cm}^{-1}$  ( $>\text{C}=\text{O}$ ).

(2) A法 8.0g (28mmol) (±)-1, 15g (160 mmol)  $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 6.0g (60 mmol) 1,2-二氯乙烷, 于100°C搅拌24小时, 回收(±)-1 3.8g, 转化率52%, 粗产物经硅胶柱层析分离, 得 1.20g 6 (26.0%), m.p. 222-3°C 和 2.71g 7 (59.7%), m.p. 195-6°C, 这两种产物的 $^1\text{H-NMR}$ , IR与(1)所得产物相同, 总产率85.7%.

### 参 考 文 献

- [1] 许遵乐, 黄文洪, 邬亮, 谢颂凯, 有机化学, 1985, 6, 475.
- [2] E.P.Kyba, G.W.Gokel, F.Jong, K.Koga, L.R.Sousa, M.G.Siegel, L.Kaplan, G.Dotsevi, Y.Sogah, D.J.Cram, *J.Org.Chem.*, 44 (1977), 4173.
- [3] M.Amano, M.Watanabe, N.Baba, J.Oda, Y.Inouye, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56 (1983), 3672.
- [4] K.J.Brown, M.S.Berry, K.C.Waterman, D.Lingenfelter, and J.R.Murdoch, *J. Am Chem. Soc.*, 106 (1984), 4717.
- [5] a, J.H.Clark, *Chem. Revs.*, 80 (1980), 429.  
b. 曾维汉, 化学试剂, 4 (1982), 243.  
c. G.G.Yakobson, N.E. Akhmetova, *Synthesis* 1983, 169.
- [6] G.Harris, *Dictionary of Organic Compounds*, 2(1965), 1059.
- [7] In Beilstein, *Handbuch der Organisch Chemie*, E16 (1949), 1027.



## Axially Dissymmetric Biaryls

### 4. A Facile Synthesis of Enantiomerically Pure 1,1'-Bis-2-naphthyl Alkyl Ethers

Xu Zunle Huang Wenhong Tu Gingren Xie Songkai

#### Abstract

The O-alkylation of S(-)-1,1'-bis-2-naphthol [S(-)-1], or R(+)-1 with various alkyl halides in the presence of potassium fluoride hydrate was studied. It was found that mono-alkyl ether (3) was the major product, when S-1 or R-1 reacted with aliphatic monobromide or iodide in DMF at 100°C under neutral reaction conditions. A good to excellent yield of 3 was obtained when primary or secondary alkyl halide was used. No racemization was determined by the method of either optical rotation or proton nuclear magnetic resonance with chiral shift reagent. This synthetic method was also extended to methylene dihalide. When it reacted with S-1, for example, a cyclic ether S-5 was obtained in the yield of 84%.

**Keywords** 1,1'-Bi-2-naphthol, 1,1'-Bi-2-naphthyl alkyl ethers, Alkylation, Axially dissymmetric biaryls, Potassium fluoride

• 简讯 •

### 新型发光塑料通过新产品技术鉴定

一种新型发光塑料——XYS-1型光致荧光塑料已于1986年12月通过广东省的新产品技术鉴定。这一产品是中山大学化学系与国家教委签订的稀土有机发光材料技术开发合同，由李源英、何宜、龚孟濂、李美球、王金英和杨燕生等研制，并与中山市塑料三厂共同进行工业扩试和进行小批量生产。该产品是从我国蕴藏丰富的稀土元素合成荧光剂再与某些塑料配合而成的。在近紫外线激发下，XYS-1型光致荧光塑料发射出鲜艳荧光，具有霓虹管的效果。经用户试用表明，用于招牌广告比霓虹管耗电减少80%以上，造价可以降低一半，而且二次加工方便，不易破损，可以大面积堆砌复杂的图案，并可用于宾馆、商场和娱乐场所的室内装饰及特种灯饰，具有较广阔的使用前景。这种新型发光塑料，经广东省科技情报所国际联机检索，国外尚未见专利与报导。

(何 宜)