

# 2-甲基-环丁-2-烯醇周环反应中的 取代基效应

徐贤恭 黄锦珂 吴振平

(化学系)

## 摘 要

研究了2-甲基-环丁-2-烯醇的合成及其在周环反应中的一个比较特别的取代基效应。该醇钠盐的开环反应速度是醇本身反应的20倍,且受溶剂影响比较小,根据前线分子轨道理论,对实验结果提出了定性的解释。

## 一、引言

有机化学中的周环反应无论在理论上还是在合成中都具有重要的意义<sup>(1)</sup>,1975年Evan等<sup>(2)</sup>报导了某些二烯醇类化合物及其相应醇盐的Cope重排反应,醇盐的反应速度为醇本身反应的 $10^{10}$ - $10^{17}$ 倍。1980年Grimme等<sup>(3)</sup>发表了在逆Diels-Alder反应中的一个类似的例子,在反应物引进一个负氧基团时,反应速度比原来化合物增加 $10^6$ 倍。此外,Franzus<sup>(4)</sup>在[1,3]- $\sigma$ 重排反应中也观察到类似的现象。这类反应虽然有较大的取代基效应。但一般认为,取代基的变化,并未改变反应的协同机理<sup>(5)</sup>。

周环反应中已发现的这种有显著取代基效应的例子还不多<sup>(6)</sup>。前面所提到的几个反应,都具有下面的特点:(1)反应中发生 $\sigma$ 键的断裂并伴随有新的 $\pi$ 键和 $\sigma$ 键的形成。(2)反应物中负氧基团都与 $\sigma$ 碳相连,而在产物中则与 $\pi$ 键相连。为了验证这些取代基效应在周环反应中是否具有普遍性,我们选择了电环化反应中的开环反应进行研究,所选的反应物是2-甲基-环丁-2-烯醇。

## 二、结果与讨论

### 1. 2-甲基-环丁-2-烯醇及其钠盐(1)的开环反应

(1)在60℃进行了开环反应,产物为惕各醛(2),其结构通过紫外光谱及2,4-二

本文1985年10月收到



倍。由此可见,在所选择的烯醇电环化开环反应中,在反应物连有负氧基取代基时,开环反应的速度确实提高了。这里的取代基效应和前面提到的 Cope 重排反应和逆 Diels-Alder 反应是相似的,不过,与这两个反应比较,我们研究的开环反应的加速效应比较小。这可能是加速效应的大小与所进行的反应的难易程度也有关系。由于四元环的张力较大,分子的内能较高,环丁烯醇的开环反应较容易进行,这样,在形成钠盐后,开环反应的速度改变,相对来说就小一些。

在周环反应中发现了这些很相类似的现象,有可能表明分子中取代基的这种变化,在降低反应过渡态的能量,从而使反应速率增加的机理是共同的。下面根据前线分子轨道理论(FMO),对这种现象作一些定性的解释。

对于单分子反应,用FMO处理时,把它们看作分子内两个有关的轨道发生相互作用<sup>(9)</sup>。环丁烯类分子的开环反应中,发生相互作用的轨道是如图3所示的 $\sigma$ 键的HOMO与 $\pi$ 键的LUMO两个轨道。它们的相互作用对反应能量变化的影响是主要的。当分子与金属钠成盐后,羟基变成了负氧基团时,这个基团的强斥电性使其相邻的碳碳 $\sigma$ 键轨道的能量升高了,所以 $\sigma_{\text{HOMO}}$ 与 $\pi^*_{\text{LUMO}}$ 的能量差缩小了。根据FMO理论,醇钠盐的反应速度也应较快。Evans<sup>(9)</sup>用分子轨道从头计算法计算,计算的结果证明,醇钠盐中与C-O键相邻的 $\sigma$ 键的键能要比醇分子中相应键的键能小,也与FMO理论相一致。

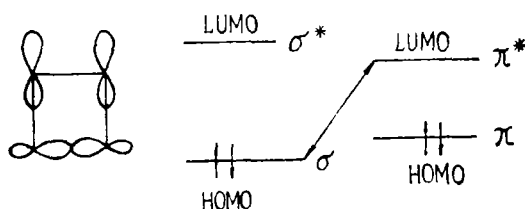


图3 环丁烯开环反应中相互作用的FMO

这个开环反应在不同溶剂中进行时,反应速度差别较小,反映了周环反应受溶剂变化影响小的一般特性,反应是以协同机理进行的。

### 三、实验部份

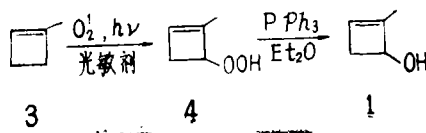
沸点和熔点未经校正,所有溶剂经纯化,NMR用Vavian FT-80A型核磁共振仪测定;UV用岛津UV-240型紫外分光光度计及国产751-型紫外分光光度计测定;IR用Perkin-Elmer型红外光谱仪测定。

#### 1. 原料合成。

(1) 1-甲基环丁烯按文献[10-12]合成。沸点 $38.5^{\circ}\text{C}$ ;  $n_{\text{D}}^{22} 1.4081$ ; IR, 3040, 2950, 1638,  $1373\text{cm}^{-1}$ 。

#### (2) 2-甲基环丁-2-烯醇的合成

把盛有亚甲基蓝甲醇溶液( $5 \times 10^{-4}\text{M}$ , 100ml)的普通玻璃容器冷却至 $0^{\circ}\text{C}$ ,通氧气置换了容器中的空气后,加入3.4克1-甲基环丁烯,在搅拌、光照



(光源是普通可见光经滤光片过滤)中通入按反应所需计算量的氧气后,立即加入三苯基膦乙醚溶液,在黑暗中搅拌2小时,在减压下蒸去反应溶液中的溶剂,用乙醚抽提残留物,除去乙醚,减压下蒸出产物,沸点46—48°C/5mm;  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$ , ppm): 25.36 ( $-\text{CH}_3$ ), 38.90 ( $-\text{CH}_2-$ ), 71.88 ( $>\text{CHOH}$ ), 128.37 ( $-\text{CH}=\text{C}$ ), 143.06 ( $=\text{C}-\text{CH}_3$ ),  
 IR: 3610, 3050, 2930, 1642, 1385 $\text{cm}^{-1}$ .

## 2. (1)及其钠盐的开环反应

(1) 1的四氢呋喃溶液(0.5M, 25ml),在60°C加热6小时,得2;紫外光谱  $\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}}$  229nm; 2,4-二硝基苯腈衍生物,红色结晶,熔点222-224°C(文献值<sup>[18]</sup> 222°C).

(2) 在1的四氢呋喃溶液(0.5M, 25ml)中,加入0.36克氢化钠,在60°C加热一小时,加水分解,得产物2.

## 3. 1及其钠盐开环反应 $K_1$ 的测定

开环反应在60°±0.2°C恒温中进行,用紫外分光光度计测定产物随时间变化的浓度.

(1)盛有四氢呋喃(3.8ml)的反应器在60°C平衡半小时,注入1的四氢呋喃溶液(0.25M, 0.20ml),每隔一定时间,抽出50 $\mu\text{l}$ 反应溶液,立即注入10.0ml冰冷的双蒸水中,测定其紫外吸收光密度.

(2)加入10mg氢化钠于装有四氢呋喃(3.8ml)的反应器中,在60°C平衡半小时,注入1的四氢呋喃溶液(0.25M, 0.20ml),每隔一定时间,抽出50 $\mu\text{l}$ 反应溶液,中止反应与测定产物的浓度与(1)相同.

## 参 考 文 献

- [1] 徐元耀译,物理有机基础研究,上海科学技术文献出版社,1980年,第17页.
- [2] D.A. Evans and A.M. Golb, *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (1975), 4765.
- [3] O. Papias and W. Grimme, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 2799.
- [4] B. Franzus, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976), 1241.
- [5] D.A. Evans and J.V. Nailson, *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980), 774.
- [6] G.B. Gill, *Quart. Rev. (London)*, **22**(1968), 338.
- [7] C.W. Jefford, et al., *Tetrahedron Lett.*, 1974, 3387.
- [8] I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, J. Wiley and Sons, London and New York, 1976, 103-106.
- [9] M.L. Steigerwald, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**(1979), 1994.
- [10] H.B. Schuriuk, *Org. Syn., Coll.*, **2**, 476.
- [11] W. Shand, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **66** (1944), 636.

[12] J. Shabtai and E. Gil-Av. *J. Org. Chem.*, 28 (1963), 2893.

[13] Iuan Heilbron编, 中国科学院自然科学名词编订室译, 有机化学辞典, 科学出版社, 1965年第4册, 第766页.

## Substituent Effect on Pericyclic Reaction of 2-Methyl Cyclobuten-2-ol

*Xu Xiangong Huang Jinke Wu Zhenping*

### Abstract

2-Methyl cyclobuten-2-ol was synthesized and its substituent effect in pericyclic reaction was studied. It was observed that the electrocyclic opening of the sodium alkoxide of this alcohol is 20-fold faster than that of the alcohol and the solvent effect on the reaction of the alcohol is small. The result is explained qualitatively with the theory of frontier molecular orbital.