

聚合物试剂的应用——I. 苯偶姻缩合反应*

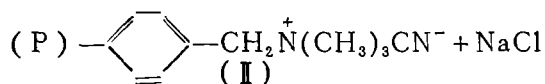
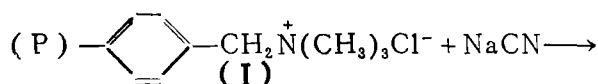
涂敬仁 张竞清 黄文洪

(化 学 系)

近十多年来聚合物试剂在有机合成中应用日益广泛,国内外已有不少综述和评论^[1]。

芳香醛发生苯偶姻缩合反应生成苯偶姻类化合物,进一步可制得氢化苯偶姻、脱氧苯偶姻、苯偶酰及芪等各类化合物^[2]。除少数例外^[3],氰离子几乎是这个反应唯一的有效催化剂,一般使用碱金属氰化物^[4],在相转移催化反应中用氰化四乙铵或四丁铵^[5]。可溶性氰化物性剧毒,在苯偶姻缩合反应中用量相当大,应用有一定困难。

我们用氰化钠水溶液处理氯型季铵化交联聚苯乙烯树脂(I,广东台山化工厂生产的强碱2*苯乙烯型阴离子交换树脂,交换量为每克3毫克当量),制成氰型季铵化交联聚苯乙烯树脂(II)^[6]。



树脂II用作苯偶姻缩合反应的催化剂,效果甚好,可与氰化钠^[7]比较如下:

催 化 剂	投 料 量		苯 甲 醛 : CN ⁻ (摩 尔 比)	苯 偶 姻 产 率
	苯 甲 醛	催 化 剂		
氰化钠 ^[7]	500克	50克	1 : 0.21	90%
树脂 II	60克	20克	1 : 0.11	80%

(假定由树脂I制备树脂II的交换完全,每克树脂II含氰离子约3毫克当量)

更有意义的是这种树脂催化剂可以多次使用。当反应停止,树脂用溶剂洗净后即可重新使用,催化性能没有明显变化。我们用一批树脂II反复催化六批苯甲醛的缩合反

● 本文1981年5月27日收到。

应, 苯偶姻的产率都很接近。树脂Ⅱ对其他醛类苯偶姻缩合反应催化作用的研究正继续进行。

实验部分

1. 氰型季铵化交联聚苯乙烯树脂(Ⅱ)的制备:

在烧杯中放树脂125克, 加入约60毫升20%氰化钠水溶液, 搅动五分钟, 倾去水溶液, 反复处理三次(倾出液仍含大量氰化钠, 可用于制备第二批树脂时的第一、二次处理, 第三次处理用新溶液)。所得氰型树脂Ⅱ用大量蒸馏水反复洗至水层不含 Cl^- 及 CN^- 离子(硝酸银检定)为止, 树脂阴干备用。

2. 苯甲醛苯偶姻缩合反应:

在装有电动搅拌器、回流冷凝管和温度计的250毫升三颈烧瓶中, 放入20克树脂Ⅱ, 60克苯甲醛(上海试剂一厂, CP, 含量98%), 60毫升95%乙醇和40毫升蒸馏水, 搅拌回流1.5小时。稍冷后将溶液倾出, 树脂用热的95%乙醇提取数次, 合并并冷却至室温, 抽滤, 用95%乙醇洗涤, 得苯偶姻40克, 熔点 $134-5^\circ\text{C}$; 母液浓缩后又析出产品8.5克, 熔点同上, 总产率80%。经红外光谱鉴定与标准谱图相同。

参考文献

- [1] (a) 罗美珍, 化学通报, (1981), 41; (b) 徐章煌, 化学通报, (1980), 641; (c) 黄宪、陈振初, 化学试剂, (1980), 1; (d) P. Hodge, *Chem. in Britain*, 14 (1978), 237等。
- [2] W. S. Ide, J. S. Buck, *Organic Reactions*, IV, 269, (1948).
- [3] R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958), 3719; H. Stetter, G. Dambkes, *Synthesis*, (1977), 403; J. P. Schaefer, J. L. Bertram, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967), 4121.
- [4] E. S. Gould, *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*, (1960), 394.
- [5] J. Solodar, *Tetrahedron Lett.*, (1971), 287.
- [6] M. Gordon, M. L. DePamphilis, C. E. Griffin, *J. Org. Chem.*, 28 (1963), 698.
- [7] R. Adams, C. S. Marvel, *Org. Synthesis*, Coll. Vol. I, 2nd ed., 94, (1941).