

顺式和反式 1,4-二甲氧基-2-丁烯的合成*

骆玉美 任春艳

提 要 用顺式 2-丁烯-1,4-二醇与碘甲烷反应合成顺式 1,4-二甲氧基-2-丁烯以及通过选择性还原 2-丁炔-1,4-二醇得到反式-2-丁烯-1,4-二醇,后者与碘甲烷反应得到反-1,4-二甲氧基-2-丁烯.

关键词 2-丁炔-1,4-二醇; 选择性合成; 1,4-二甲氧基-2-丁烯

中图法分类号 O 621.36

0 引 言

顺式 2-丁烯和反式 2-丁烯在卡宾与烯烃加成反应的立体化学研究方面有着很重要的价值,但由于这两种烯烃在常温下是气体,反应必须在加压状态下进行,使用时很不方便,因此想用另一类化合物代替它.可以认为顺式和反式 1,4-二甲氧基-2-丁烯是理想的替代者.

1 实验部分

温度计未经校正.红外光谱用 Nicolet 5DX FT-IR 测定, KBr 压片. $^1\text{H-NMR}$ 用 JNM-PMX 60Si 型核磁共振仪测定. 顺 2-丁烯-1,4-二醇从 Fluka 公司购买,其余试剂均为分析纯或化学纯.

1.1 顺式 1,4-二甲氧基-2-丁烯的合成

在反应瓶中加入 100mL 的二甲亚砷和 6.5g 的氢氧化钠搅拌一会,冷却至 0 $^{\circ}\text{C}$,滴加 10mL 顺式 2-丁烯-1,4-二醇,20min 后,加入 14mL 的碘甲烷,使其自然升至室温搅拌 2h 后加入 100mL 水,用乙醚萃取反应混合物,无水硫酸钠干燥.减压蒸馏,在 58 $^{\circ}\text{C}$ /40mmHg 得顺式 1,4-二甲氧基-2-丁烯 8.2g,产率 58%. $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , CDCl_3 外标) δ 3.30(6H, 单峰), δ 3.80~4.15(4H, 两重峰), δ 5.30~5.80(2H, 三重峰) IR (cm^{-1}) 3026, 2985, 2894, 1695, 1435, 703.

* 上海市教育委员会青年基金资助项目(96QF46)

收稿日期: 1998-12-21

第一作者骆玉美,男,讲师,上海师范大学生命与环境科学学院,上海,200234

1.2 硫酸亚铬溶液的制备

在反应瓶中加入 300g 水合硫酸铬和 2000mL 水, 通氮气赶去氧气, 搅拌溶解后加入 90g 的锌粉, 搅拌 24h 后在氮气氛中放置, 待溶液澄清后, 吸取清液置于另一反应瓶中备用. 同时将过量锌粉进行抽滤后干燥处理, 称其质量可知硫酸亚铬的浓度约为 0.5mol/L.

1.3 反式 2-丁烯-1, 4-二醇的合成

在上述制备得到的硫酸亚铬溶液中加入 50g 2-丁炔-1, 4-二醇和 100mL 水的混合液, 加完后, 在室温下搅拌 2h. 用 NaOH 溶液碱化反应混合物 过滤, 将滤液在 40 时减压蒸去水, 剩余物用乙醇浸取. 常压下蒸去乙醇, 然后进行减压蒸馏在 140 /30mmHg 得反式 2-丁烯-1, 4-二醇 35g, 产率 65%. ¹H-NMR (CD₃COCD₃) 3.30(6H, 单峰), 3.95(4H, 单峰), 5.65(2H, 单峰) IR (cm⁻¹) 3333(宽峰), 2923, 2869, 1677, 1456, 993, 977.

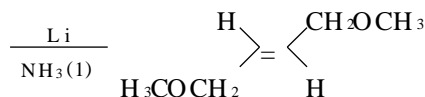
1.4 反式 1, 4-二甲氧基-2-丁烯的合成

在反应瓶中加入 2g 氢化钠和 50mL 的四氢呋喃, 搅拌 15min, 冷却至 -20 后加入反式 2-丁烯-1, 4-二醇 3.5g, 继续搅拌 30min, 然后加入碘甲烷 7.5mL (16.5g), 继续搅拌并在此过程中使其自然升至室温, 反应 3h 后, 加入 5mL 水, 用乙醚萃取反应混合物, 无水硫酸钠干燥 减压蒸馏, 在 54 /35mmHg 得反式 1, 4-二甲氧基-2-丁烯 3.2g, 产率 65%. ¹H-NMR (CCl₄, CDCl₃ 外标) 3.40(6H, 单峰), 3.90~ 4.10(4H, 两重峰), 5.60~ 5.92(2H, 三重峰) IR (cm⁻¹) 3026, 2987, 2861, 1453, 971.

2 结果与讨论

2.1 反式 2-丁烯-1, 4-二醇的合成

对于顺式和反式 1, 4-二甲氧基-2-丁烯合成, 可以通过 2-丁炔-1, 4-二醇先与碘甲烷反应生成 1, 4-二甲氧基-2-丁炔, 再还原的方法来实现

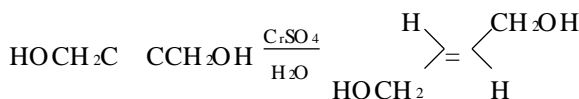


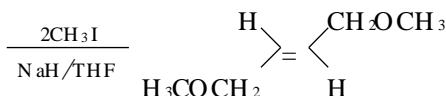
或用顺式和反式 2-丁烯-1, 4-二醇与碘甲烷反应来合成.

对于前一种合成路线, 文献有类似化合物的合成^[1], 但在实验中发现 2-丁炔-1, 4-二醇先与碘甲烷反应生成 1, 4-二甲氧基-2-丁炔这一步很容易实现, 主要是下一步的选择性还原很难实现, 反应不完全, 产物分离比较困难.

对于后乙酯路线, 在实验过程中尝试了用反丁烯二酸二乙酯还原来合成相应的醇^[2], 但没有成功; 后来尝试用反丁烯二酸还原也没有得到^[3].

最后, 采用了 2-丁炔-1, 4-二醇与硫酸亚铬^[4]进行反应来合成反式 2-丁烯-1, 4-二醇^[5], 并对文献的方法作了一些改进, 获得了较满意的结果.





2.2 顺式和反式 1, 4-二甲氧基-2-丁烯合成

用顺式和反式 2-丁烯-1, 4-二醇与碘甲烷反应可以得到较好的产率的产物。不同的溶剂在反应时各有优缺点。用二甲亚砜作溶剂时后处理较为烦琐, 但碱的溶解性较好; 用四氢呋喃时碱的溶解性较差, 但后处理比较简单。

3 结 论

用顺式 2-丁烯-1, 4-二醇与碘甲烷反应合成顺式 1, 4-二甲氧基-2-丁烯以及通过选择性还原 2-丁炔-1, 4-二醇得到反式-2-丁烯-1, 4-二醇, 后者与碘甲烷反应可以得到反式-1, 4-二甲氧基-2-丁烯

参 考 文 献

- 1 Everhardus R H, Peterse A, Vemeer P, Brandsma L, Arens J F Preparation of 1, 3-dienyl ethers and thioethers by alkali amide induced elimination of alcohol or thiol from 1, 4-bis-ethers and -thioethers derived from 2-butene-1, 4-diol *Recl Trav. Chim. Pays-Bas* 1974 93: 90
- 2 Jorgenson M J. Selective reduction with Aluminium Hydride *Tetrahedron Lett* 1962, 559
- 3 Bhaskar Kanth J V, Mariappan Periassamy Selective Reduction of Carboxylic Acids into Alcohols Using NaBH_4 *J Org Chem* 1991, 56: 5964
- 4 Castro C E. The Role of Halide in the Reduction of Carbonium Ions by Chromium. *J Am Chem Soc* 1961, 83: 3262
- 5 Castro C E, Stephens R D. The Reduction of Multiple Bonds by Low-valent transition Metal ions *J Am Chem Soc* 1964, 86: 4358

Synthesis of Cis and Trans 1, 4-Dimethoxy-2-butene

Luo Yumei Ren Chunyan

(College of Life & Environmental Science)

Abstract Synthesis of cis and trans 1, 4-dimethoxy-2-butene is reported in this paper. Cis-1, 4-dimethoxy-2-butene could be obtained from cis-2-butene-1, 4-diol and iodomethane; Trans-1, 4-Dimethoxy-2-butene is synthesized in two steps: firstly, trans-2-butene-1, 4 diol was made from selective reduction of 2-butyne-1, 4-diol with chromous sulfate, subsequently, trans-2-butene-1, 4 diol was treated with iodomethane to produce trans-1, 4-dimethoxy-2-butene.

Key words 2-Butyne-1, 4-diol; Selectively synthesis Cis and trans 1, 4-dimethoxy-2-butene