

苄基铊叶立德的重排反应*

刘斌

李捷

朱畅蟾

(上海师范大学化学系)

(上海有机化学研究所)

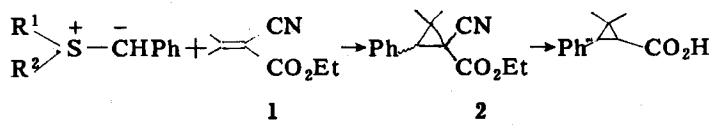
(华东师范大学化学系)

提要 本文研究了苄基铊叶立德的 Stevens 重排反应。该反应可以用于合成复杂硫醚,产率适中。

关键词 铊叶立德; Stevens 重排; 硫醚

中图分类号 O621.391

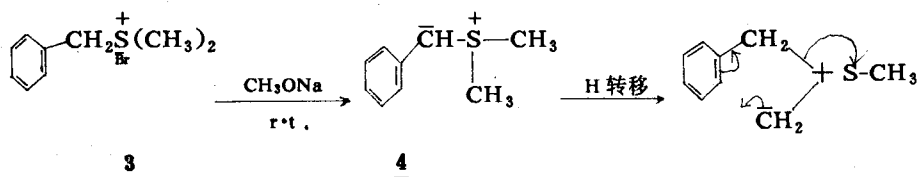
铊叶立德是一种重要的有机合成试剂,当铊叶立德与 α, β -不饱和羰基化合物作用时,可以进行环丙烷化反应,合成拟除虫菊酯的重要中间体——环丙烷羧酸及其酯^[1]。在实验中,我们设想利用苄基铊叶立德的环丙烷化反应来合成苄基环丙烷羧酸,如下式:



结果表明,该苄基叶立德极易重排,未能得到环化产物。

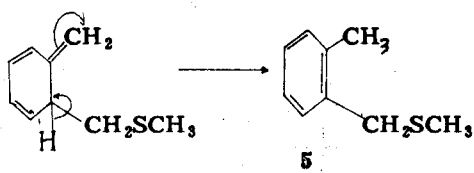
1 结果与讨论

实验中,我们先用苄基二甲基溴化铊3与 CH_3ONa 在 DMSO 中反应制得铊叶立德亚苄基二甲基硫烷4,然后加入氰酯1在 $0-5^\circ\text{C}$ 下搅拌,以期能环丙烷化生成2。搅拌 10h 后,加水中止反应,经后处理分离,发现氰酯1 基本完全回收,另有一新产物生成,该产物经分析后确认为邻甲硫甲基甲苯5。后来,我们不加入氰酯1,反应温度改为室温,24h 后处理,仍然得到5,产率达 85% 以上。实验表明,苄基铊叶立德4 很容易发生 Stevens 重排,其历程见下式:

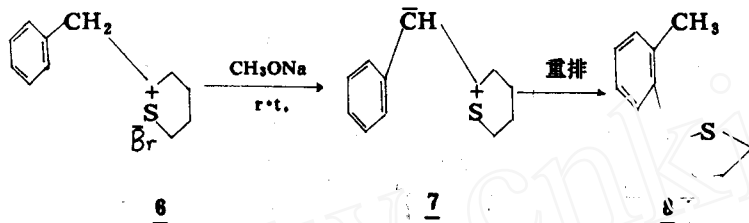


本文于1993年5月4日收到。

* 上海市高教局青年基金资助课题。



后来,我们用四氢噻吩代替二甲硫醚合成铈盐,希望减慢重排历程中氢转移这一步反应,从而减缓或阻止重排的进行.结果未遂愿,反应产物仍然是重排后生成的硫醚**8**,如下式:



而**6**是一个结构复杂的硫醚,用一般方法不易制备.如果采用苄基硫叶立德的 Stevens 重排,像这类取代硫醚就比较容易获得.

2 实验部分

^1H NMR, ^{13}C NMR 由 AC-80核磁共振仪测定(溶剂为 CDCl_3), IR 由 Pk-6000FIRS 红外分光光度计测定, MS 由 MAT-44型质谱仪测定.

2.1 亚苄基二甲基硫烷**4**的重排

250ml 三口烧瓶中, 装上冷凝管(上具 CaCl_2 干燥管) N_2 导气管. 加入 0.635g 金属钠(0.027mol), 无水甲醇 11.2ml; 金属钠完全溶解后, 在 N_2 保护下蒸除甲醇, 冷却至室温. 加入无水 DMSO 32ml, 铈盐**3** 5.36g (0.023mol), 开动搅拌器, 室温搅拌 24h, 加 100ml 水, 用 15ml \times 4 二氯甲烷萃取, 有机层合并, 饱和食盐水洗涤, 无水硫酸钠干燥. 除去二氯甲烷, 余物经柱层析(硅胶, 展开剂: 环己烷/乙醚 = 8/2) 提纯得 3.0g 淡黄色液体**5**, 产率 85.7%. IR (cm^{-1}): 3020, 1450, 756 ^1H NMR δ : 6.73-6.17(m, 4H), 3.70(s, 2H), 2.00(s, 3H), 1.42(s, 3H), MS m/e : 152 (M^+)

2.2 亚苄基 1,4-丁二基硫烷 I 的重排

用 6.0g 铈盐**6** (0.023mol) 同上操作反应可得淡黄色液体 3.5g**8**, 产率 85.3%. IR (cm^{-1}): 3020, 1450, 756 ^1H NMR δ : 6.73-6.20(m, 4H), 3.79(t, 1H), 2.04(t, 2H), 1.42(s, 3H), 1.34-0.66(m, 4H), ^{13}C NMR δ : 141.29(C), 136.03(C), 126.92(CH), 126.44(CH), 48.82(CH), 38.77(CH_2), 33.05(CH_2), 30.99(CH_2), 19.34(CH_3), MS m/e : 178 (M^+)

参 考 文 献

- [1] Trost, B. M., Sulfonium Ylides, Academic Press, INC., 1975

Rearrangement of Benzylic Sulfonium Ylides

Liu Bing

(Department of Chemistry, Shanghai Teachers University)

Li Jie

(Shanghai Institute of Organic Chemistry)

Zhu Chang chan

(Department of Chemistry, Eastern China Normal University)

Abstract

This paper describes the rearrangement of benzylic sulfonium ylides, through which complex sulfides can be prepared.

Keywords sulfonium ylides; rearrangement; sulfide