

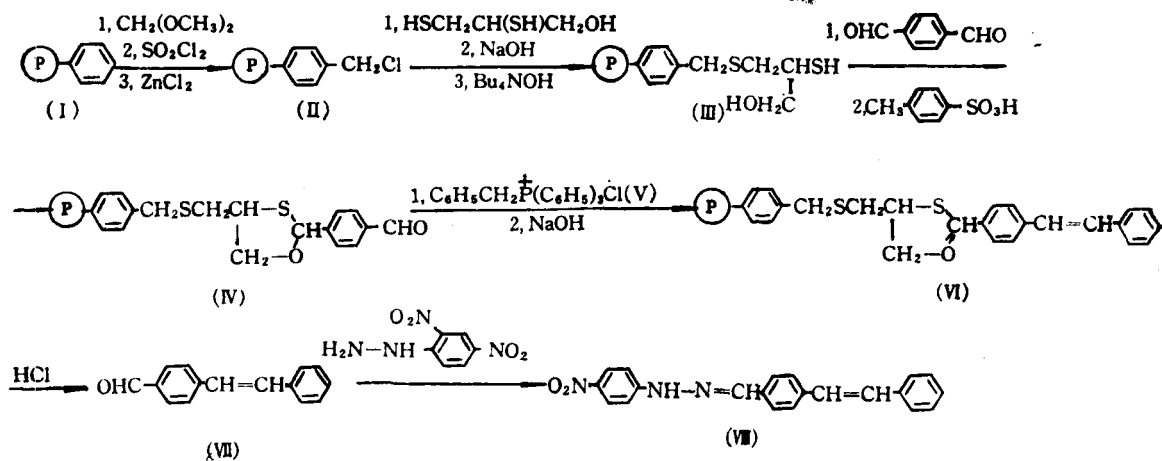
研究简报

BAL-树脂的合成及其在对称二醛单功能基 Wittig 反应上的应用*

陈家威 肖仁亮**

(湖北大学化学系, 武汉)

近年来, 有机化学家应用不溶性聚合物试剂 α -二醇、 β -二醇树脂对二元醛酮单功能化反应做了大量的工作^[1-3]. 笔者在相转移催化下, 用交联的氯甲基化聚苯乙烯与 2, 3-二巯基丙醇 (BAL) 进行 Williamson 反应, 合成了一个新的不溶性聚合物醛酮保护试剂——BAL-树脂 III (巯基容量 = 2.5m mol/g). 并利用鱼钩原理以 III 与对称二醛 (对苯二甲醛) 进行单功能化反应制备了醛-树脂 IV (醛基容量 = 1.2m mol/g). 继而在室温下, 于苯-水体系中用 NaOH 作碱对 IV 的自由醛基进行了相转移催化 Wittig 反应, 得到对-甲酰基-1, 2-二苯乙烯 VII, 产率为 85.4% (以醛基负载容量 1.2m mol/g 计). 我们还制备了 VII 的 2, 4-二硝基苯肼衍生物 VIII. 其合成路线如下:



上述产物及中间产物的结构由 IR (P-E508B 型, KBr 压片)、 H^1 -NMR (EM-390 型, 90MHz, C_6D_6 作溶剂, TMS 为内标) 及 Ram 光谱所证实, 氯和硫含量用氧瓶法测定, 所用 Merrifield 树脂为 1% 交联度, 粒度 200—400 目的苯乙烯-二乙烯基苯共聚珠体.

1. 树脂 II 制备

按文献 [6] 方法合成.

* 1986 年 2 月 1 日收到.

** 湖北咸宁师专化学科.

2. 树脂 III 制备

取树脂 II 6.00g (19.2mmol, 氯含量: 3.2mmol/g), 以 70ml 苯 (A. R 级) 溶胀, 加入 36.00g BAL (289.5mmol), 6.00g NaOH (溶于 30ml 水中) 及适量 Bu_4NOH (A. R 级) 作催化剂。混合物于装有回流冷凝管的反应器中, 在 N_2 保护下, 60°C 搅拌 48 小时, 过滤、洗涤 (THF:HCl:H₂O = 2:1:1 洗一次), 水洗 10 次, THF 洗 1 次, 甲醇和乙醚各洗 3 次, 真空干燥得树脂 III 7.34g。单连接率 100%^[7], 转化率 95.6%。

元素分析: S = 16.06%, Cl = 1.56%;

IR 分析: 3480($\nu_{\text{S-H}}$), 1095—1020 cm^{-1} (硫醚 $\nu_{\text{C-S}}$);

Ram 光谱: 2590 cm^{-1} ($\nu_{\text{S-H}}$)

3. 树脂 IV 制备

取树脂 III 6.82g (含 -SH 17.05mmol), 以 70ml 苯溶胀之, 加入对-苯二甲醛 (C. P 级) 10g (74.6mmol), 10g 无水 Na_2SO_4 (干燥剂) 和适量的对-甲苯磺酸 (催化剂), 混合物于装有回流冷凝管及无水 CaCl_2 干燥管的反应器中, 在 N_2 保护下加热至 45°C , 搅拌 48 小时, 过滤, 洗涤: 用无水吡啶洗 2 次, 吡啶:H₂O = (1:1) 洗 2 次, H₂O 洗 10 次, 甲醇和乙醚各洗 3 次, 真空干燥后得树脂 IV 7.54g, 用水解法测定其醛基容量为 1.2mmol/g。

4. 化合物 V 制备

取三苯基磷 (A. R 级) 31.5g, 用 350ml 二甲苯 (A. R 级) 作溶剂, 加入 11.0g 氯化苄 (A. R 级), 在上述反应器中, 120°C 搅拌 10 小时, 过滤, 以苯、THF、乙醚各洗 3 次, 真空干燥后得白色晶体 28.00g, m. p. 338°C , 转化率 83% (以氯化苄计) IR 表明为化合物 V。

5. 树脂 VI 的制备

取 IV 6.15g, 用 50ml 苯溶胀之, 加入 8.6g 化合物 V, 50ml 5N NaOH 水溶液, 在 N_2 保护下, 室温搅拌数分钟后体系变为橙黄色 (产生了磷 ylide), 继续搅拌 48 小时, 过滤, 洗涤: N, N-二甲基甲酰胺洗 2 次, THF 洗 2 次 THF:H₂O = 1:1 洗 2 次, H₂O 洗 6 次, 丙酮、甲醇和乙醚各洗 3 次, 真空干燥后得树脂 VI 6.40g。IR 分析表明, 反应物树脂 IV 1700 cm^{-1} 峰消失。

6. 化合物 VII 的制备

取树脂 VI 5.68g, 加入 80ml 二氧六环: 5N HCl (1:1), 于上述反应器中, 在 N_2 保护下, 加热至 80°C 搅拌 48 小时, 过滤, 洗涤: 水洗 6 次, 丙酮和乙醚各洗 3 次, 水洗液用乙醚萃取 3 次, 合并有机相, 以适量无水 MgSO_4 干燥过夜, 过滤, 蒸馏除去溶剂得固体粗产物。粗产物用苯溶解, 以硅胶柱分离纯化, 用苯: 氯仿 (9:1) 洗涤, 收集同一斑点, 蒸馏除去溶剂, 真空干燥 (65°C) 得黄色晶体 VII 1.165g。m. p. $101-105^\circ\text{C}$, 产率 85.4% (以醛-树脂 IV 负载容量 1.2mmol/g 计)。IR 分析 3040 (烯烃 $\nu_{\text{C-H}}$), 2800、2600 (醛基 $\nu_{\text{C-H}}$), 1690 ($\nu_{\text{C=O}}$), 970 (反式烯烃 $\delta_{\text{C-H}}$), 687 (顺式烯烃 $\delta_{\text{C-H}}$)。H¹-NMR, δ 值: 9.48—9.35 (d, 1H, 醛基氢), 7.47—6.83 (m, 9H, 苯环氢), 6.4—6.15 (dd, 2H, 双键氢)。

7. 化合物 VIII 的制备

取 0.05g 化合物 VII 与新配制的 2, 4-二硝基苯肼试剂反应后得桔红色固体, 重结晶得 45mg 化合物 VIII。

分析 $C_{21}H_{16}N_4O_4$, 计算值: $C = 64.94$; $H = 4.15$; $N = 14.49$; 实验值: $C = 64.99$; $H = 4.18$; $N = 14.40$.

致谢 本文元素分析及 IR 由湖北大学化学系陈沛智、杨 倬完成; ^1H -NMR, Ram 由武汉大学测试中心完成; 徐章煌教授、蒋济隆、曾和平、吴银秋等同志曾对工作予以指导和帮助, 谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] Leznoff, C. C. and Wong, J. Y., *Can. J. Chem.*, 1973, 51, 3735.
- [2] Hodge, P. and Waterhouse, J., *J. Chem. Soc.*, 1983, 2319.
- [3] Xu Z. H., McArthur, C. R. and Leznoff, C. C., *Can. J. Chem.*, 1983, 61, 1463.
- [4] Leznoff, C. C., 徐章煌, 化学通报, 1983, (6), 161.
- [5] 徐章煌、曾和平, 武汉师范学院学报(自然科学版), 1984, 1, 6.
- [6] 陈义镛、许承威、刘同保、朱永群、宋栩冰, 高分子通讯, 1980, (4), 254.
- [7] Jean Farrall, M. and Frechet, Jean, M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100, 7998.

SYNTHESIS OF BAL-RESIN AND ITS USE IN MONOFUNCTIONALIZED WITTIG REACTION OF SYMMETRICAL DIALDEHYDES

CHEN Jiawei and XIAO Renliang

(Department of Chemistry Hubei University, Wuhan)

ABSTRACT

Reacting cross-linked chloromethylated polystyrenes on 2,3-dimercaptopropanol (BAL) and sodium hydroxide under phase-transfer condition, a new type of insoluble polymer support containing a sulfhydryl and a hydroxyl group was synthesized (III) (sulfhydryl capacity = 2.5 mmol/g). This BAL-resin being made to monoprotect symmetrical dialdehydes (terephthalaldehyde), an aldehyde-resin was obtained (IV) (aldehyde group capacity = 1.2 mmol/g). under the catalysis of phase-transfer, in benzene-water system at room temperature and sodium hydroxide as base, the free aldehyde group reacted on Wittig reagents to give a p-formylstilbenes (VII) (yield = 85.4%).