

取代环戊二烯的合成和¹H NMR谱

刘玉龙

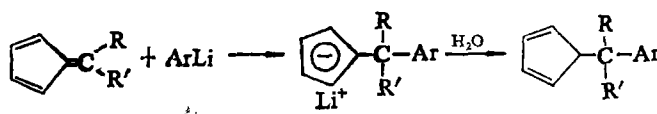
(安徽大学应用化学研究所)

陈寿山

(南开大学元素有机化学研究所)

关键词 二烷基富烯 芳基锂 加成 环戊二烯

本文研究了苯基锂和对、间、邻甲基苯基锂及对、邻甲氧苯基锂与6,6-二烷基富烯环外双键加成反应的立体效应。在室温下于乙醚溶剂中,6,6-二烷基富烯同上述芳基锂反应,形成取代环戊二烯基锂,经水解给出含或不含手性碳的叔烷基环戊二烯。



$R = R' = \text{CH}_3$ (I); $R = \text{CH}_3$, $R' = \text{C}_2\text{H}_5$ (II); $R = R' = \text{C}_2\text{H}_5$ (III); $R = \text{CH}_3$, $R' = \text{C}_3\text{H}_7$ (IV); $R = \text{CH}_3$, $R' = \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (V); $R, R' = (\text{CH}_2)_n$, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ (a), $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (b), $m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (c), $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (d), $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ (e), $o\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ (f)。

新合成的取代环戊二烯皆为淡黄色粘稠状液体或固体。有关物理和¹H NMR数据列入表中。

Couturier等^[1]报道,由于6-甲基-6-苯基富烯的位阻效应,其不与苯基锂发生环外双键的加成反应,而是进行6位碳上甲基 α -氢的摄取反应,环外双键移位形成 α -苯乙炔基环戊二烯基衍生物。在本工作所述条件下, R 和 R' 为 $\text{C}_1\text{—C}_4$ 烷基的6,6-二烷基富烯和6,6-五亚甲基富烯不仅同苯基锂,对、间甲基苯基和对甲氧苯基锂进行环外双键的加成反应,对于位阻较大的邻甲基苯基和邻甲氧苯基锂亦发生加成反应,不发生 α -氢摄取反应。

¹H NMR谱表明,新合成的取代环戊二烯于6.44~5.83, 2.96~2.89和2.70~2.45(m)ppm均存在 C_5H_5 的共振特征吸收峰,芳基亦如此。表中¹H NMR谱数据表明,所有化合物的6-位碳上甲基的 δ_{CH_3} 为单峰,苯基、对甲基苯基和对甲氧苯基的立体效应不明显。但邻甲基苯基和邻甲氧苯基的立体效应明显增强,使6位碳上甲基处于茂环的去屏蔽区,与对、间位化合物相比较,除个别外,其化学位移移向低场。随富烯中 R 和 R' 烷基链的增大,邻甲基和邻甲氧基的立体效应更为突出。例如在 $\text{C}_5\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Ar}$ (化合物II)中,当 Ar 为 C_6H_5 , $p\text{-}$, $m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ 和 $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ 时,6位碳上甲基和乙基仍属正常吸收峰。但 Ar 为邻甲基苯基和邻甲氧苯基时,则对6位乙基呈现显著的立体效应,使其 $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_3}$ 裂分为两组峰,其中 δ_{CH_2} 既移向低场也移向高场, δ_{CH_3} 仅移向高场。

取代环戊二烯的物理和¹H NMR谱数据表^a

化合物	收 率 (%)	熔 点 (°C/kPa)	n_D^{25}	R(s)	δ (ppm) ^b	R'
I _a	60.0	115~117/0.40	1.5503	1.47		
I _b	76.3	130~133/0.66	1.5434	1.44		
I _c	73.6	129~131/0.53	1.5452	1.47		
I _d	68.6	146~148/1.06	1.5495	1.53		
I _e	61.9	160~162/0.53	1.5551	1.47		
I _f	60.7	161~162/0.66	1.5494	1.54		
II _a	64.0	134~136/0.80	1.5467	1.46	1.89(q)	0.66(t)
II _b	69.1	153~155/0.93	1.5420	1.37	1.88(q)	0.67(t)
II _c	65.9	150~152/0.66	1.5425	1.38	1.88(q)	0.67(t)
II _d	52.3	146~148/0.66	1.5484	1.44	2.32~1.98(m) 1.96~1.60(m)	0.67(t) 0.59(t)
II _e	64.3	172~174/0.80	1.5448	1.37	1.88(q)	0.68(t)
II _f	60.0	187~188/1.06	1.5472	1.47	2.52~2.11(m) 2.02~1.60(m)	0.64(t)
III _a	54.1	145~148/1.06	1.5507		1.88(q)	0.58(t)
III _b	57.0	152~154/0.53	1.5390		1.87(q)	0.58(t)
III _c	70.0	157~158/1.06	1.5398		1.86(q)	0.57(t)
III _d	58.5	168~169/0.66	1.5462		2.24~1.68(m)	0.57, 0.55(t)
III _e	58.5	178~180/1.20	1.5455		1.87(q)	0.58(t)
III _f	60.1	169~171/0.66	1.5448		2.41~2.18(m) 2.02~1.62(m)	0.58(t) 0.57(t)
IV _a	51.7	146~148/0.80	1.5411	1.42	1.85(t)	1.23~0.93(m) 0.80(t)
IV _b	76.3	156~157/0.80	1.5361	1.40	1.83(t)	1.22~0.94(m) 0.80(t)
IV _c	71.7	156~157/0.80	1.5363	1.41	1.84(t)	1.23~0.93(m) 0.81(t)
IV _d	73.7	155~161/0.53	1.5410	1.46	2.31~1.68(m)	1.22~0.93(m) 0.83, 0.81(t)
IV _e	49.2	172~174/0.53	1.5430	1.40	1.84(t)	1.22~0.93(m) 0.81(t)
IV _f	50.9	171~172/0.66	1.5410	1.49	2.55~1.57(m)	1.36~0.95(m) 0.86, 0.83(t)
V _a	52.8	152~154/1.06	1.5328	1.49	1.84(d)	0.93~0.63(m) 0.74, 0.64(d)
V _b	51.2	168~170/1.06	1.5320	1.53	1.89(d)	0.93~0.71(m) 0.81, 0.73(d)
V _c	54.1	163~165/0.93	1.5322	1.47	1.83(d)	0.92~0.62(m) 0.81, 0.73(d)
V _d	55.1	170~172/1.20	1.5356	1.50	2.29~1.96(m) 1.85~1.60(m)	0.92~0.67(m) 0.78, 0.46(d)
V _e	53.2	188~191/0.93	1.5401	1.41	1.79(d)	0.92~0.67(m) 0.72, 0.63(d)
V _f	51.6	177~179/0.66	1.5365	1.50	2.44~2.10(m) 1.84~1.55(m)	0.92~0.63(m) 0.75, 0.68(d) 0.67, 0.54(d)
VI _a	60.4	174~176/1.20	1.5710	2.16~1.88(m)	1.78~1.16(m)	
VI _b	71.5	179~182/0.66	1.5651	2.15~1.91(m)	1.72~1.32(m)	
VI _c	74.1	191~193/0.93	1.5667	2.12~1.90(m)	1.68~1.32(m)	
VI _d	57.9	193~195/0.80	1.5701	2.41~1.85(m)	1.63~1.36(m)	
VI _e	54.5	210~213/0.80	1.5711	2.19~1.91(m)	1.68~1.32(m)	
VI _f	56.9	215~217/0.93 ^c		2.52~1.86(m)	1.66~1.28(m)	

a. 化合物元素分析值与计算值偏差在±0.5%以内 b. 溶剂: CCl₄, 内标: TMS; c. 熔点(°C) 54~55.

其它化合物如Ⅲ、Ⅳ和Ⅴ的6位烷基的化学位移亦具有同样的变化规律。由于R=CH₃, R'=CH₂CH(CH₃)₂的取代环戊二烯(化合物Ⅴ)中, 取代基的不对称程度较强, 异丁基的两个甲基在不同的构象中是不等价的, 一个甲基处在茂环的去屏蔽区, 另一甲基处在屏蔽区, 故出现两组吸收峰。邻甲苯基和邻甲氧苯基化合物(Ⅵd, Ⅵf)中6-异丁基化学位移的裂分说明, 后者的立体效应比前者更强。

甲氧苯基取代环戊二烯的红外光谱在 $1245\sim 1227\text{ cm}^{-1}$ 处均有 $\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_3$ 强的特征吸收峰。

参 考 文 献

- 1 Couturier S, Gauthieron B, Renaut P, Tainturier G, C R Hebd Seances Acad Sci Ser, 1977; C284: 323

Synthesis and ^1H NMR Spectra of Substituted Cyclopentadienes

Liu Yulong

(*Applied Chemistry Institute of Anhui University, Hefei*)

Chen Shoushan

(*Institute of Elemento-Organic Chemistry, Nankai University, Tianjin*)

Abstract A Series of substituted cyclopentadienes, namely, $\text{C}_5\text{H}_5\text{CRR}'\text{Ar}$, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{CH}_3$, C_2H_5 , C_3H_7 , $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R} = \text{R}' = (\text{CH}_2)_5$; $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$; p -, m -, o - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; p -, o - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ were prepared by the reaction of 6,6-dialkylfulvenes with aryllithium followed by treatment with water. For the steric effect of o -tolyl and o -methoxyphenyl, the chemical shifts of alkyl protons at 6-position in o -substituted phenyl cyclopentadienes split to two groups of signals.

Keywords Dialkylfulvene, Aryllithium, Addition, Cyclopentadiene

(责任编辑: 刘敬义, 刘永新)