

利用二酰亚胺选择性还原 C=C 双键*

Selective Reduction of C=C Double Bond by Diimide

苏桂发

Su Guifa

(广西师范大学化学化工系 桂林市育才路 3号 541004)

(Dept. of Chemistry & Chemical Eng., Guangxi Normal Univ.,
3 Yucailu, Sanlidian, Guilin, Guangxi, 541004)

摘要 在 C=N, C≡N 存在下, 利用二酰亚胺将环丙基化合物 (1) 和 (3) 中的 C=C 双键选择性还原, 区域化学选择性为 100%, 产率约为 80%。

关键词 二酰亚胺 还原 碳碳双键 区域选择性

Abstract In the presence of C=N, C≡N bond, C=C double bond of cyclopropyl compounds (1) and (3) were selectively reduced by diimide. The regiochemical was 100%. The rate of production was about 80%.

Key words diimide, reduction, C=C double bond, regioselectivity

中图分类号 O 623.738

复杂的有机合成一般均包含有还原步骤。还原方法有催化氢化、化学还原和电化学还原三种^[1,2]。有机物的还原常常是在多个不饱和基团存在下选择性地还原某一基团, 必须谨慎地挑选还原方法并严格控制反应条件^[2]。二酰亚胺作为还原剂, 其合成价值及潜力在本世纪 60 年代才确认下来。C=C, C≡C, N=N 等非极性重键较易被二酰亚胺还原, 而极性重键如 C=O, C≡N, C=N, N=O 等相对较难被还原^[3]。我们在合成环丙烷氨基酸的过程中, 在 C=N, C≡N 键存在下, 通过仔细选择并严格控制反应条件, 利用二酰亚胺成功地实现了 C=C 双键的区域选择性和立体选择性还原, 产率 80%, 实验结果见表 1 和表 2。

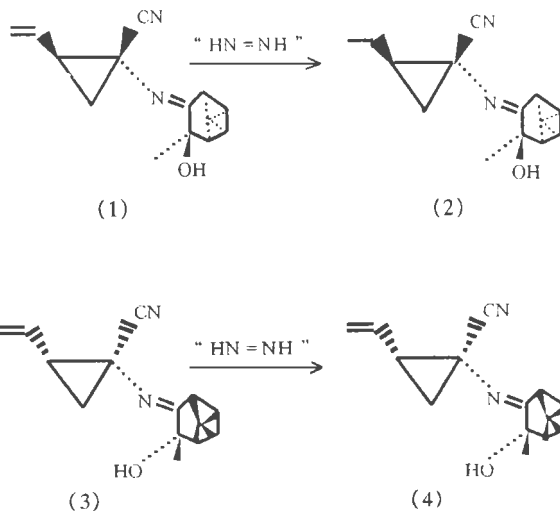
1 实验部分

1.1 试剂及仪器

环丙基化合物 (1), (3), (5) 为自制产品并用 IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, 元素分析, MS 确证与图示结构相符^[4], 偶氮二甲酸钾 (KOOC-N=N-COOK) 按文献 [3] 制备。

核磁共振和质谱图分别用 Bruker AC 200 或 AC 250 核磁共振仪 (氢谱内标: TMS, 碳谱: CDCl₃) 和

NERMAG R-10 质谱计测定, 元素分析用 PE-2400 CHN 分析仪测定。



1.2 化合物 (2), (4) 的制备

在室温和 Ar 气保护下, 向装有底物和一定量吡啶和甲醇的 5 mL 单口烧瓶中加入一定量的偶氮二甲酸钾, 然后在电磁搅拌和 Ar 气保护下, 向上述溶液慢慢滴加 90% 的乙酸, 加完后继续搅拌过夜直至用 NMR 检测不出反应物为止。加入 2 mL 蒸馏水, 搅拌 30 min, 水层用 3 × 8 mL 乙醚萃取, 合并醚层用 1 mL 饱和氯化物溶液洗涤, 然后用无水硫酸钠干燥, 旋转蒸发除去乙醚, 粗产品用 19 g 硅胶进行柱

1997-05-28 收稿

* 广西自筹出国留学经费资助课题

层析分离得到黄色油状纯品 (淋洗剂体积比: 二氯甲烷: 乙醚= 9: 1)。

表 1 化合物 (2), (4) 的物理性质和分析数据

Table 1 Physical properties and analytical data of compounds (2) and (4)

Compound	Yield (%)	d. e. (%)	MS(m/e)	Elemental analysis(% , calcd.)		
				C	H	N
(2)	82.5	100	262(M+ 2, 0.66)	73.95 (73.81)	9.33 (9.29)	10.51 (10.76)
			261(M+ 1, 2.13)			
			260(M+ , 8.16)			
			217(M-43, 14.93)			
			43(base ion, 100)			
(4)	76.4	100	262(M+ 2, 0.52)	74.03 (73.81)	9.42 (9.29)	10.52 (10.76)
			261(M+ 1, 1.81)			
			260(M+ , 5.85)			
			217(M-43, 10.93)			
			43(base ion, 100)			

表 2 化合物 (2), (4) 的 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 数据

Table 2 ¹H NMR data and ¹³C NMR data of compounds (2) and (4) (δ × 10⁻⁶)

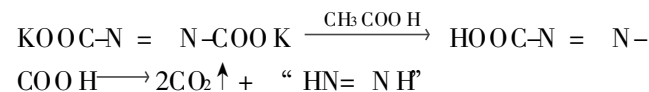
Compound	¹ H NMR	¹³ C NMR
(4)	2.93(d, 2H, J= 2.3 Hz) 2.3- 2.43(m, 2H) 2.03- 2.15(m, 2H) 1.42(s, 3H), 1.34(s, 3H) 1.2- 1.6(m, 6H) 1.13(t, J= 7.3 Hz, 3H) 0.86(s, 3H)	184.66(-C= N-), 118.60(-C≡N), 76.43(C ₂ H ₅ -C-OH), 50.22(C ₂ H ₅ -CO-H-C-H-C-H ₂ -), 38.42((C ₂ H ₅) ₂ C-), 38.19(-CH ₂ -CH-C-H ₂ -), 35.22(= N-C-CN), 34.10(-C ₂ H ₅ -C= N), 30.75(C ₂ H ₅ -C-H-), 26.97, 22.64((C ₂ H ₅) ₂ C-), 24.25(C ₂ H ₅ -C-H ₂ -), 23.70(NC-C-C ₂ H ₅ -), 12.8(-C ₂ H ₅ -C ₂ H ₅)
	2.93(d, 2H, d= 1.97 Hz), 2.27- 2.45(m, 1H), 2.25(s, 1H), 2.0- 2.2 (m, 2H), 1.42(s, 3H) 1.34(s, 3H), 1.38- 1.8 (m, 6H), 1.13(t, J= 7.4 Hz, 3H), 0.86(s, 3H)	184.54(-C= N-), 118.54(-C≡N), 76.42(C ₂ H ₅ -C-OH), 50.20(C ₂ H ₅ -CO-H-C-H-C-H ₂ -), 38.42((C ₂ H ₅) ₂ C-), 38.17(-CH ₂ -CH-C-H ₂ -), 35.22(= N-C-CN), 34.16(-C ₂ H ₅ -C= N), 30.76((C ₂ H ₅) ₂ C-), 26.94, 22.68((C ₂ H ₅) ₂ C-), 24.26(C ₂ H ₅ -C-H ₂ -), 23.59(NC-C-C ₂ H ₅ -), 12.8(-C ₂ H ₅ -C ₂ H ₅)

2 结果和讨论

2.1 二酰亚胺的制备

制备二酰亚胺的方法有 20 种左右, 这些不同的制备方法分别适于含有敏感官能团的不同底物。由于二酰亚胺不稳定 (在 -180°C 左右就会慢慢歧化成氮气和胍), 需原位 (in situ) 产生, 形成后立即与底物反应。我们选择事先将底物与偶氮二甲酸钾, 甲醇

(溶剂), 吡啶 (缚酸剂) 混和, 然后向混和物缓慢滴加醋酸的办法制备二酰亚胺:

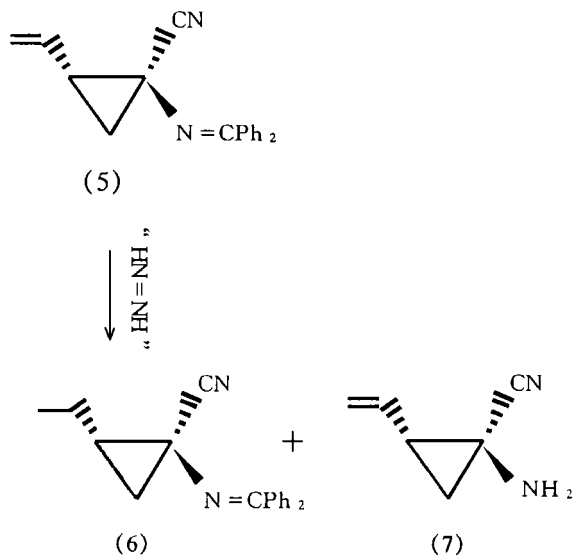


控制醋酸的滴加速度并加大搅拌速度, 使形成的二酰亚胺立即与底物反应, 以减少相互间发生歧化的机会。

2.2 反应条件的选择

由于歧化 (二酰亚胺的歧化反应比它与底物的还原反应更容易进行) 等其它副反应的原因, 常常使用过量的二酰亚胺, 这使得选择性还原变得相当困难。

我们用偶氮二甲酸钾还原化合物 (5) (摩尔比为 1.6: 1) 时, 得到 (6) (60%) 和 (7) (38%) 两种产物; 有 2% 的 (5) 未被还原。若增加偶氮二甲酸钾的用量 (与 (5) 的摩尔比为 2: 1), 仍得到两种产物 (6) (51%) 和 (7) (49%):



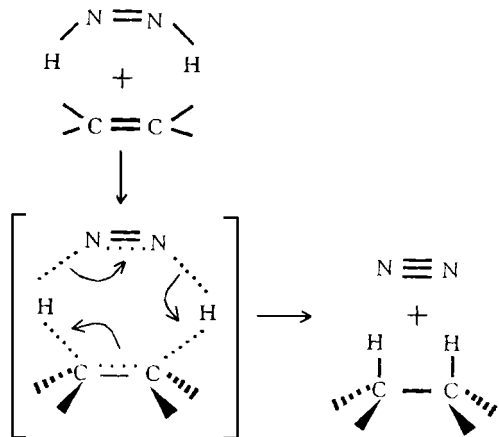
在对产品进行质谱分析后, 我们确认 -N= CPh₂ 的 N= C 键被二酰亚胺还原了。这可能是由于使用过量的还原剂且在化合物 (5) 中, N= C 键可与苯环共轭, 共轭双键较为活泼且 -N= CPh₂ 的空间位阻也不足以阻止 N= C 键被还原。

我们通过反复摸索, 最后以甲醇作为溶剂, 10.44 mmol 吡啶作为缚酸剂, 用 3.48 mmol 的偶氮二甲酸钾和 7 mmol 醋酸来制备二酰亚胺, 在室温下反应 22 h, 成功地将 1.16 mmol 底物 (1), (3) 还原, TLC, MS 和 NMR 分析均表明只有一种产物, 没有观察到 C= N C≡N 被还原的产物, 产率 80%, 非对映选择性 100% (见表 1 表 2)。这可能是由于化合物 (1), (3) 中 N≡C 键不共轭, 且周围立体障碍

较大, 因此 $N=C$ 不被 “ $HN=NH$ ” 所还原

2.3 反应机理

二酰亚胺有顺式, 反式和 1, 1-二酰亚胺 3 种结构, 其中顺式二酰亚胺是活泼的氢转移试剂^[3]。在反应过程中, 顺式二酰亚胺的氢原子顺式协同加成到双键或叁键上形成环状过渡态, 然后转变成产物, 故还原反应是立体专一性的。



我们认为, 利用二酰亚胺作还原剂, 操作比较简便, 通过仔细选择并严格控制反应条件, 不失为一种区域选择性和立体选择性还原对称双 (叁) 键的好方法

致谢

本文是作者在南巴黎大学留学期间完成的。在实验过程中曾与 Dorizon, Ollivier 和 Salaun 诸博士进行多次有益的讨论, 谨致谢意

参考文献

- 1 李良助. 有机合成中的氧化还原反应. 北京: 高等教育出版社, 1989, 11.
- 2 Carruthers W. Some modern methods of Organic Synthesis. 2nd ed. London: Cambridge University Press, 1978, 407, 411.
- 3 Pasto D J, Taylor R T. Reduction with Dimide. In: Organic Reactions (Vol. 40) Paquette Leo A ed. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1991, 91~ 156.

(责任编辑: 邓大玉 蒋汉明)

美国面向 21 世纪的科技重点与战略目标 (农业研究、环境研究和空间科技)

在农业研究方面, 《1996 年联邦农业改良和改革法》规定了联邦政府的农业研究、推广和教育的 8 项目标是: (1) 提高美国粮农产业在日益增强的世界竞争氛围中的竞争力; (2) 在保持和加强美国乡村和农业经济赖以发展的自然资源基础的同时, 提高美国粮农产业的长期生产率; (3) 开发农业商品的新用途和新产品及新的农作物; (4) 支持农业研究和推广, 促进农村的经济发展, 满足美国农业对信息和技术转让日益增长的需求; (5) 增进美国农业产业的风险管理; (6) 使用那些既有利于保护环境又有利于提高作物产量的方法, 提高美国粮食和纤维资源生产的安全性, 提高加工水平, 使农产品增值; (7) 支持农业高等教育, 以便给予美国下一代必要的知识、技术和应用能力, 从而提高美国农业的竞争力; (8) 保持富足的、有营养的和安全的粮食供应, 满足人类的营养需求。

在环境研究方面。克林顿政府在 1995 年制定的国家环境技术战略报告中确定了 8 个关键领域。(1) 工业生态: 在工业生产中, 开发节约能源、原材料和有益于环境的工艺流程和技术; (2) 清洁能源; (3) 材料、制造业: 新材料研究开发, 新一代以节能、低耗、高效为特点的工业制造技术以及生产易组装、易回收工业产品的技术; (4) 污染清除与环境恢复; (5) 生态系统的恢复与管理; (6) 生物技术: 研究对现有工业产品和生产过程的替代技术; (7) 管理决策信息技术: 发展环境管理信息系统和分析技术, 供决策者使用; (8) 可持续的农产品技术。

在空间科技发展上, 美国国家航空航天局 (NASA) 开展的 R & D 活动可归纳为空间对地观测、空间探索与开发、空间科学和空间技术四个方面。

(摘自中国科学院《科学发展报告》, 1997)