

有机化学中 立体化学的新发展

构象论述选译集

(二)

D. H. R. Barton 等著

科学出版社

有机化学中立体化学的新发展

——构象论述选译集——

(二)

D. H. R. Barton H. C. Brown V. Prelog
R. Cornubert M. Mousseron Y. R. Naves 原著
J. M. Conia H. Felkin J. E. Dubois

刘鑄晉 林文德 譯
吳鈞和 胡宝箴

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE FRANCE

D. H. R. Barton 等

Fascicule 7, Juillet, 1956

內 容 簡 介

本书譯自法国化学会会志1956年7月号刊载的法国化学会第九十九周年会上的专题报告九篇。报告者多系国际知名的化学家，他們綜述了立体化学中基本的构象理論和张力学說及它們在开鍵化合物以及簡單和复杂的脂环化合物中的应用，总結了此方面的进展并指出今后的方向。

有机化学中立体化学的新发展

——构象論述选譯集——

(二)

D. H. R. Barton 等著

刘鐸晉 林文德 譯
吳鈞和 胡宝箴

*

科学出版社出版 (北京朝陽門大街117号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第061号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1963年11月第 一 版

书号：2890 字数：155,000

1963年11月第一次印刷

开本：850×1168 1/32

(京) 0001—2,900

印张：6

定价：1.10 元

譯者前言

有机分子的反应活性与分子的结构有关，亦即与分子中电子及空间因素的影响有关。但是，只凭经典的电子立体观念，往往还不能充分说明问题。近年来，由于构象与张力概念的发展和构象分析的应用，有机反应中许多过去悬而未决的问题，大多得到了满意的解答。在复杂天然产物的立体结构研究工作中，这种概念更帮助解决了许多细致而困难的问题，这不能不说是立体化学中划时代的进展。

法国化学会在一九五六年五月举行的第九十九届年会中，特别组织了有关“构象及张力对于有机分子反应活性的影响”的专题讨论。应邀参加者中有许多是国际知名的立体化学理论权威。讨论历时两天，会上宣读了论文九篇。在这些总结性的论述中，专家们从不同的角度回顾了近年来在这个专题方面的进展，并指出了今后的发展方向。在每篇报告之后，与会者还展开了热烈的讨论。这些论文以及会上的讨论记录曾在法国化学会志一九五六年第七期上作为专刊发表。

在这九篇论文中，Barton 着重以甾族及三萜类多环化合物为例来阐明构象分析的基本原理；Brown 特别分析了有机分子中各种张力的来源及其对反应活性的巨大影响；Prelog 雄辩地介绍了如何利用不对称合成来决定立体构型，在这个领域中开辟了新的道路；Cornubert 及 Mousseron 的两篇文章是比较偏重于基础性的，他们分别讨论了环己烷衍生物中横键占优势的原理和邻位取代基在环己烷衍生物反应中的参与作用；Naves 应用构象分析满意地解释了萜类化学中经常遇到的意外反应和异构作用。此外，Conia 结合他自己的研究讨论了各种类型的酮类在氢化反应中的立体问题；Felkin 详尽地叙述了在开链化合物中同边相似-异边相似(ery-

thro-thréo) 偶体形成时的空間选择性。最后, Dubois 从物理化学的观点指出了簡單羰基化合物的反应活性与分子的“簡化結構”的关系。

这些文章的内容是非常丰富的, 包罗了基本的构象理論及张力学說, 以及它們在开鍵化合物中, 在簡單和复杂的脂环化合物中的应用。对于从事研究近代立体化学的有机化学工作者来说, 确为一份宝贵的参考資料。鉴于目前国内的有机化学工作者, 特别是青年工作者中, 熟諳法文者尚不太多, 我們就尝试了这项翻譯。但是由于学識淺陋, 譯笔鈍拙, 必有不少的缺点和錯誤, 我們竭誠欢迎讀者批評指正。

目 錄

譯者前言	v
結構的构象与反应活性——D. H. R. Barton	1
取代反应中的空間效应——H. C. Brown	13
不对称合成中的空間影响——V. Prelog	29
环己烷衍生物中横鍵占优势的原則——R. Cornubert	46
环己烷衍生物的反应中相邻取代基的影响——M. Mousseron	76
萜类的构象結構——Y.-R. Naves	103
酮类的烴化反应中的空間效应——J.-M. Conia	136
同边相似-异边相似偶体形成中的空間影响——H. Felkin	160
簡單羰基化合物的构象与反应活性——J. E. Dubois	176

结构的构象与反应活性*

D. H. R. Barton

(英国格拉斯哥大学)

构象分析是以分子的物理及化学性质与分子的占优势的构象之间有关联的假说作为基础的。这些关系的最重要的例子可分为两类^[1-4]：

1. 可以直接来自一种占优势的构象的分子性质：

(1) 物理性质，如紫外及红外特殊吸收光带。

(2) 在空间压力 (compression stérique) 的影响下所产生的化学作用，如酰化作用或酯类水解的速度及差向异构体 (épimère) (在平衡时) 的相对稳定性。

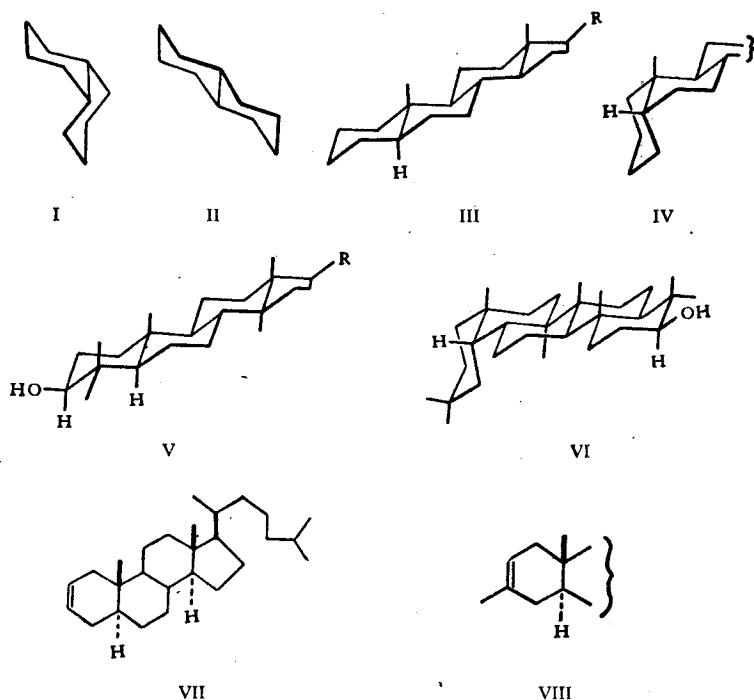
2. 由于有在一种占优势的构象和在有机反应过渡状态中出现的几何状态的联合作用所产生的分子性质 (化学变化速率)。这些几何状态一般说来是与排列在一条线上，或在同一平面上，或可变为类似的立体电子形态的参与反应的各个中心有关的。

本文拟讨论分子构象及其化学性质的关系。由于近六年来研究构象的方法有了惊人的进展，这里甚至只能就这问题的一小部分作较详细的论述。构象分析可应用于有机化学的任何领域中，但以脂环化合物，特别是环己烷的研究，发展得最为完善。

我现在不准备讨论含有一个环己烷环的化合物，这有两个原因。首先，今天在座的有这门化学的许多大师，特别是 Cornubert 及 Mousseron 教授，他们在这方面比我更有权威。其次，只含一个环己烷环的化合物由于它们的构象可能翻转变，因而普通具有两可性 (ambiguïté)^[5]。如在安排中按照常例各环均使用“椅式”，则把

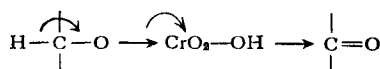
* 原文发表于: *Bull. soc. chim. France*, 973—979(1956)。

几个环己烷环连接在一起时，选择构象的两可性即自行消失^[1-4]，如 I 和 II 式表示顺式及反式十氢萘(décaline)，III 是 A/B 环反式连接的甾核，IV 是 A/B 环顺式连接的甾核，V 是四氘羊毛甾醇(lanostanol)的核，VI 是土当归烷(oléanane)的核等等。这些分子是由三个或多个环己烷环连接在一起的，对构象方法的应用有很大好处。除了上面所提出在理论上的优点外，在这些化合物中还存在着许许多多的确凿的立体化学事实足以发展它们的构象分析，这就是今天本文所以要着重地讨论这一系物质的原因。特别地，还将要谈到 2-胆甾烯(cholestène-2) (VII) 及 3-甲基-2-胆甾烯(méthyl-3-cholestène-2) (VIII) 的化学。



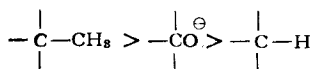
利用横键(liaison équatoriale)及竖键(liaison axiale)的概念来分析环己烷的化学在目前极其普遍，无须在此重复这个理论。在

化学性质与分子构象的许多直接关系当中，值得提出的是在同一碳原子上占据横位的取代基比占据竖位的来得稳定。如横向的酯类比较容易水解，横向的醇类醚化速率也较大。这些关系表示竖向取代基比横向的有更大的空间压力。以 S_N1 溶剂分解(solvolysis)速率来说，竖向异构体较横向者为大就并不使人惊异。因为这个反应被空间压力所加速。Schreiber 及 Eschenmoser^[6] 最近曾巧妙地证明横键及竖键有不同的空间压力。在以铬酸氧化仲醇为酮的反应中，决定速率的步骤是 C—H 键的断裂及同时被还原的铬酸片断的离开：



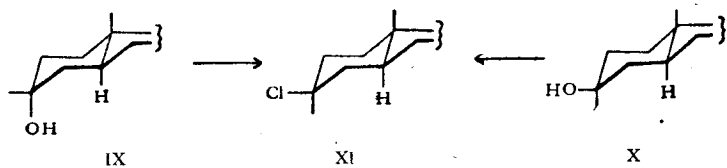
Schreiber 及 Eschenmoser 曾证明甾族仲醇的氧化速率与此系统的空间压力成正比。此空间压力可用构象分析相当准确地来估计^[2,7]，而它与氧化速度的定量关系又是异常显著的。

每种反应机理都与立体化学状态有关，然而此种状态只有在脂环化合物中比较肯定。例如有关阴碳离子(carbanion)还原的程序已积累了大量的结果^[8]，并作出如下的规律：只要阴碳离子具有充分的自由度及足够长的生存期，它就可与质子作用产生热力学上最稳定的产物，一如构象分析所预测者。此种推广应用之理论基础可能是由于阴碳离子虽然容易遭受翻转，但具有一种有利的受空间压力所控制的四面体构型，其次序递减如下^[3]：



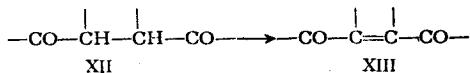
关于脂环化合物中的阳碳离子(carbonium)反应，以下两个例子可以说明立体化学的意义^[3,9]。如 3 α -羟基及 3 β -羟基-3-甲基胆甾烷(hydroxy-3 α et hydroxy-3 β méthyl-3-cholestanes) (IX 和 X) 都可用盐酸处理生成同一的氯化物(XI)。

根据红外光谱研究的结论，这个氯化物乃是最稳定的产物^[3]。虽然我们毫无理由相信阳碳离子并非平面的，但这些反应证明构象的影响可以决定最终产物的立体化学性质。

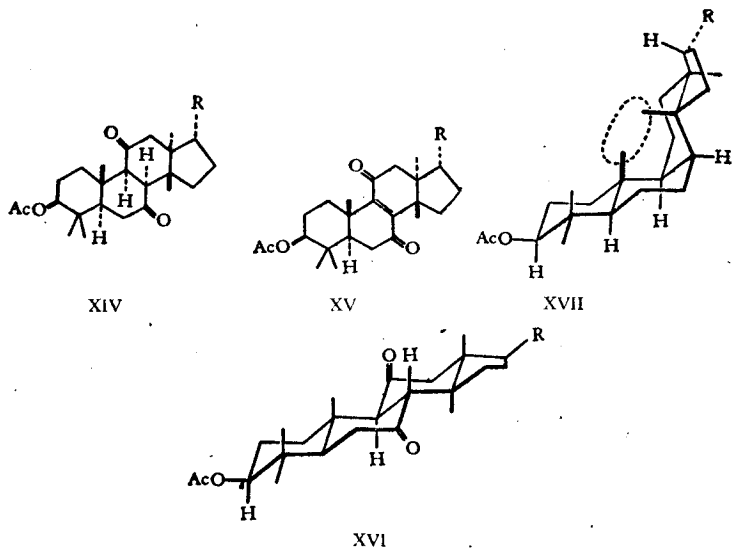


空間压力也可以决定酸及碱的相对强度。例如，竖位的酸或碱比其横位异向体为弱^[10,11]。无可置疑，这是由于竖键基团的溶剂化作用 (solvatation) 极其困难所致。

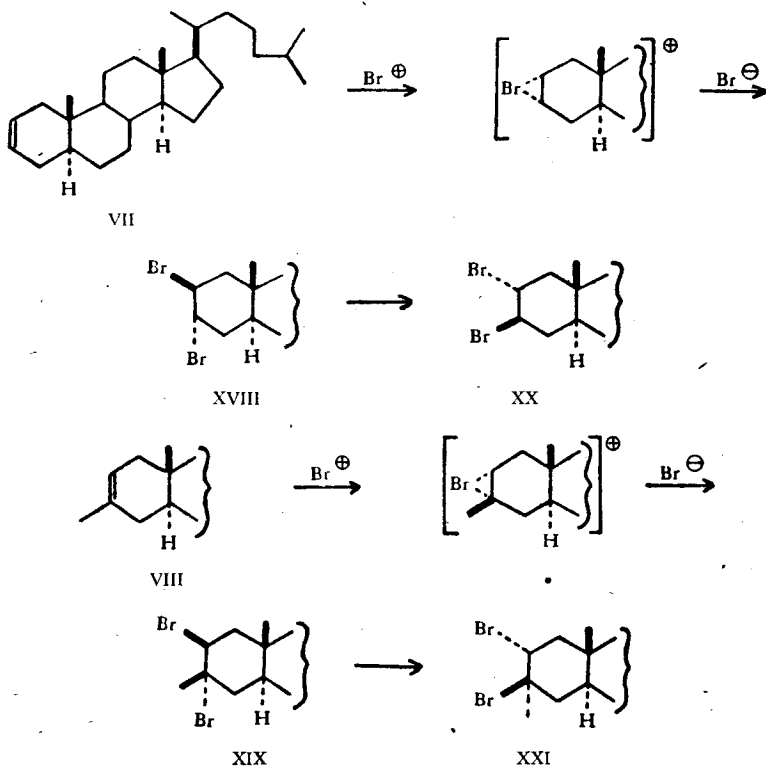
另外一种較重要的概念:由于空間压力的特殊效应,一个分子的构象可使它产生新的化学反应力。如所周知,1,4-烷二酮(enedione-1,4)系統(XII)很容易被二氧化硒氧化为1,4-烯二酮(enedione-1,4)系統(XIII)。我們在几年前也曾証明^[12],在一些



其立体化学已经决定的脂环化合物中, 当两个被消除的氢原子在顺式位置时, 反应速度比在反式为快。7, 11-二酮二氢大戟脂醇乙酸酯 (acétate de dioxo-7, 11-euphanyle, XIV) 氧化为 7, 11-二酮



大戟乳脂醇乙酸酯 (acétate de dioxo-7,11 euphényle, XV) 就是一个特别显著的例子。在构象象 7, 11-二酮四氫羊毛甾醇乙酸酯 (acétate de dioxo-7,11-lanostanyle, XVI) 那样没有张力的物质不起变化的情况下, 这反应却容易发生^[3]。如把 XV 的构象看作含有三个“椅式”的环, 好象 XVII 所表示的, 我們可以看到在 C₁₀ 和 C₁₄ 两个甲基之間有一种阻抑作用力, 可能足以使該分子采取两个“椅式”及一个“船式”环的构象。在这构象中鍵的对立有促使稀醇化的趋势, 我們认为这就是它被二氧化硒氧化得很快快的原因。



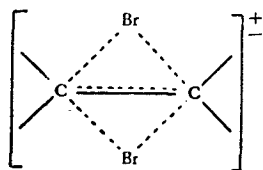
关于偏爱构象的存在与过渡态中所出现的几何状态的联合作用, 可以举出在 E_2 型消除反应中所产生的双竖式消除作为例子^[13]。这种概念是很清楚, 无需举出实例。与双竖式消除反应相

反的是乙烯类双键上的双竖式加成作用。这在能够生成三元环中间物的反应剂譬如 Cl_2 , Br_2 , ClOH 及 BrOH 等卤素的亲电加成中都可发现^[3,14]。溴加成于2-胆甾烯 (cholestene-2, VII)^[15], 或于3-甲基-2-胆甾烯 (methyl-3 cholestene-2, VIII)^[3,9]时, 主要产物为双竖向的 2β , 3α -二溴化合物, (XVIII 及 XIX)。这些溴化物经加热处理, 即重排为更稳定的双横向异构物 (XX 及 XXI), 这就是溴直接加成的副产品。

这种二卤素化物的重排在甾族化合物中的例子详见于表 1 中。与 Grob 及 Winstein^[17] 所假设的机理相符, 即过渡状态由 XXII 式代表, 一个反式双竖向的二卤化物必然地导致一个反式双横向的产物。

表 1

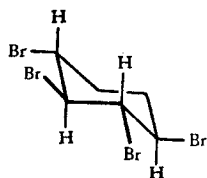
双竖向二卤化物	重排后的双横向二卤化物	文 献
2β , 3α -二溴胆甾烷	2α , 3β -二溴胆甾烷	[15]
2β , 3α -二溴-3 β -甲基胆甾烷	2α , 3β -二溴-3 α -甲基胆甾烷	[9]
3α , 4β -二溴胆甾烷	3β , 4α -二溴胆甾烷	[15]
5α , 6β -二溴胆甾烷	5β , 6α -二溴胆甾烷	[13]
5α , 6β -二溴大豆甾烷	5β , 6α -二溴大豆甾烷	[16]
5α , 6β , 22ξ , 23ξ -四溴大豆甾烷	5β , 6α , 22ξ , 23ξ -四溴大豆甾烷	[16]
5α , 6β -二溴脱氧惕告吉宁	5β , 6α -二溴脱氧惕告吉宁	[16]
2β -溴-3 α -氯-胆甾烷	2α -氯-3 β -溴胆甾烷	[15]
2β -氯-3 α -溴-胆甾烷	2α -溴-3 β -氯胆甾烷	[15]



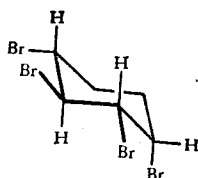
XXII

Cornubert 和他的同工作者^[18]最近曾发表了简单的溴代环己烷的立体化学的研究。在这些工作中, 他们曾观察到几种多溴化物的重排, 它的立体化学是与前面所述的反式重排相符合, 但以下情况除外:

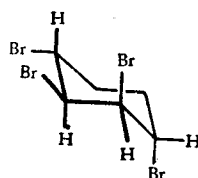
首先,溴与 1, 3-环己二烯 (cyclohexadiène-1, 3) 加成,生成主要的产物是熔点 145° 和 92° 的四溴化物,其中前一个无可置疑地是四横向化合物 (XXIII)^[18-21]。而第二个则被认为有 XXIV 的构型^[18]。



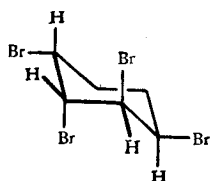
XXIII 熔点 145°



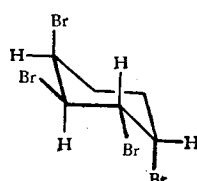
XXIV



XXV



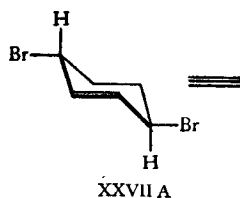
XXVI A



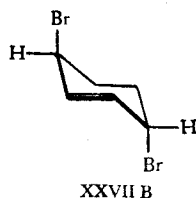
XXVI B

(熔点 92°)

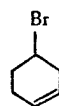
加热可使 XXIII 变为熔点 92° 的四溴化物。根据反式重排的原则, 这化合物只可能是 XXV 或 XXVI, 我们认为 XXVI B 是满意地代表了该化合物的构型及构象, 因为它能解释所有的化学^[18]及物理^[21]现象。观察到的化学性质^[18]使 XXV 式受到淘汰, XXVI 式曾为以下的实验所证实^[18]。溴与 1, 4-二溴-2-环己烯 (dibromo-1,4-cyclohexène-2) (反式加成) 可得二种四溴化物 (XXIII 和 XXVI)。既然能生成 XXIII, 则原来烯式的构型必然是 XXVII, XXVII B 的构型用双竖式加成可得 XXIII, 而从 XXVII A 将同样地获得 XXVI。



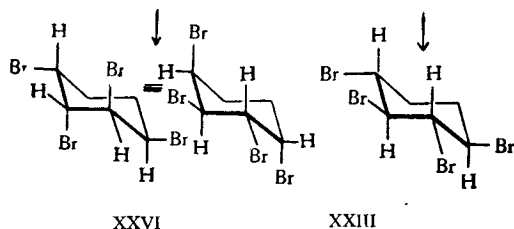
XXVII A



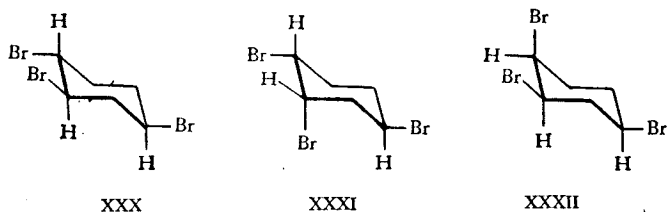
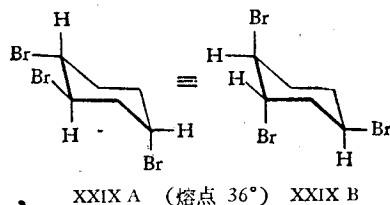
XXVII B



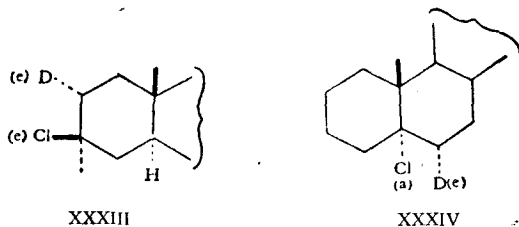
XXVIII



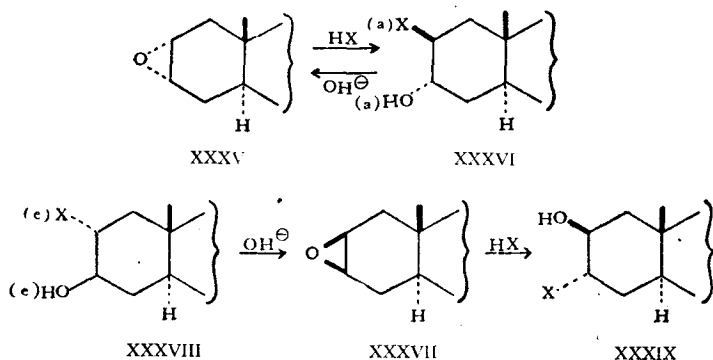
另外一个例子是溴与 4-溴代环己烯 (XXVIII) 加成。在这个情况下生成两个三溴化物。熔点各为 36° 及 93° 。在 36° 熔化的异构体可用 XXIX 的构型表示之^[18]，加热可使两异构体达成平衡，所以由此可知，熔点 93° 的化合物一定是 XXX 而非如前所述的 (XXXI 或 XXXII)^[18]。



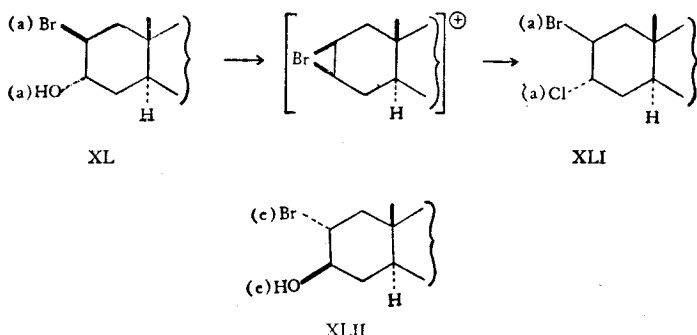
虽然 H^+ 能生成特种类型的三元环的各种阳碳离子，但最近的结果却证明这类离子在立体化学上并不完全相同。例如^[3,9]氯化苄与 3-甲基-2-胆甾烯 (méthyl-3-cholestène-2, VIII) 的加成是以反式双横向加成作用获得 XXXIII，但与 5-胆甾烯 (cholestène-5) 起相同的作用时则以顺式加成而得 XXXIV。在 H^+ 攻击时，服从 Марковников 规则似乎比导致双竖式加成一类的立体化学因素更为重要。最简单的解释是最初由 H^+ 及 π 复合体所产生的阳碳离子在加成之前重排为一真正的阳碳离子。



由亲电或亲核试剂, 或甚至用催化氢化作用来打开 1,2-环氧物, 主要生成双竖向产物。例如, 卤酸与 2-胆甾烯 (cholestène-2) 的 α 氧化物 (XXXV) 加成生成 2 β -卤代-3 α -羟基胆甾烷 (halogéno-2 β -hydroxy-3 α -cholestanes, XXXVI)。用碱处理 XXXVI 来生成氧环的相反步骤, 比从卤醇类的反式双横向立体异构物 (XXXVIII) 来生成 β -环氧物 (XXXVII) 速度要快上好几千倍^[3], β -环氧物一經生成, 便打开成为所要的双竖向的卤醇 (XXXIX)。



在意味着邻近基团参預的反应中所遇到的許多中間体中, 从卤醇类生成环氧物可以作为立体化学模型。这些反应曾由 Winstein 和他的同工作者詳尽地研究过。因此可以說在卤醇类中有邻近基团参預反应的只限于双竖向化合物^[15], 而同样的双横向化合物就不能发生, 例如, 双竖向溴醇 (XL), 容易用亚硫酸氯变为氯溴化物 (XLI)^[15]。而在同样的条件下, 双横向的同类物 (XLII), 就不起反应。



因此,現在可以确定,在环己烷系統中,如果环不縮小的話,豎鍵基团发生重排。相反地,如要把环縮小,則反应应从一个橫鍵基团断裂开始。

在其他有趣的概論中,可举出的是胺类在亚硝酸存在下所表現的性質^[22]。橫向的胺类可产生相应的橫向醇类,而豎向的胺类却主要发生消除反应,同时产生少量的和它构型相反的醇(橫向),明显地,两种步驟不能有同样的阳碳离子参加。

討 論

Cornubert:

(1) 关于 Rio 先生与他本人所提出的表示多溴环己烷的式子,其中大部分并没有决定性的意义,特别是熔点 92° 的 1,2,3,4-四溴衍生物。相反地,熔点 145° 的异构体,在化学上对碱呈現四橫向的特性,这化合物的立体結構是 Lund 用物理方法加以确定的。

(2) Barton 教授认为熔点 92° 的物体具有 *aeaa* 的式子 (XXVI B); 但 Hassel 教授曾在 1955 年 3 月 31 日給 Cornubert 先生的一封信中,认为熔点 92° 的物质应以用 *eeae* 表示,而 156° 熔点(第三个异构体 1, 2, 3, 4) 則是 *eeaa* (XXIV)。此外, Hassel 教授在 1955 年 12 月 15 日写給 Cornubert 先生的一封信中,談到由电子衍射研究結果,认为熔点 92° 的物质应用 *eeae* 来表示。在未有相反的証明以前, Rio 和 Cornubert 先生认定立体結構 *eeaa* (XXIV)

可能就是熔点 92° 的物质,而熔点 156° 的可能是 *caae* (XXVI A).

(3) Barton 教授特别提起 Cornubert 和 Rio 先生的关于溴与 1, 4-双溴 2-环己烯 (XXVII) 的加成方面的实验, 结果产生 1, 2, 3, 4-四溴衍生物, Cornubert 先生再重提一下, 在冷的四氯化碳中可以得到熔点 145° 的 *eeee* 化合物, 而熔点 92° 的物质却是在氯仿中的主要产物. 由于溶剂的影响, Cornubert 先生认为对于这些结果的解释应该是很小心的.

(4) Barton 教授认为 1, 2, 4-三溴衍生物 (熔点 93°) 具有立体结构 *1e 2e 4e* (XXX), 但 Rio 和 Cornubert 则认为或者是 *1e 2a 4e* 结构或是 *1a 2e 4e*. Cornubert 先生声明由于目前的化学研究结果, 还不能有一决定的见解, 但这熔点 93° 的物质可能具有 1, 2-顺式二溴基团, 亦即前面所述的“可能需要校正的基础”. 这方面的研究工作即将重新着手, 因为 Rio 和 Cornubert 先生到现在只有极少量的产物, 然而 Cornubert 先生重新提到, 由氢氧化钠作用的动力学看来确实使人想到无论在熔点 36° 的异构体或熔点 93° 的物质中都存在着一个坚向的溴原子.

(5) 此外, 所有的在他的实验室中进行过的有关多溴代环己烷的研究都在修正及深入研究中.

[林文德译]

参 考 文 献

- [1] Barton, *Experientia*, 1950, 6, 316.
- [2] Barton, *J. chem. Soc.*, 1953, 1027 及所引文献.
- [3] Barton, *Experientia*, Supplément II, 1955, 121 及所引文献.
- [4] Barton et Cookson, *Quart. Rev.*, 1956 及所引文献.
- [5] Eliel, *Experientia*, 1953, 9, 91.
- [6] Schreiber et Eschenmoser, *Helv. chim. Acta*, 1955, 38, 1529.
- [7] Barton, *Chem. and Ind.*, 1953, 664.
- [8] Barton et Robinson, *J. chem. Soc.*, 1954, 3045.
- [9] Barton, Campos-Neves, Cookson, et Eglinton. *J. chem. Soc.*, 印刷中.
- [10] Dippy, Hughes et Laxton, *J. chem. Soc.*, 1954, 4102.
- [11] Bird et Cookson, *Chem. and Ind.*, 1955, 1479.
- [12] Barnes et Barton, *J. chem. Soc.*, 1952, 1419.
- [13] Barton et Miller, *J. amer. chem. Soc.*, 1950, 72, 1066.