



1990. 12

第4辑 有机合成

化学进展

学科调研报告

中国科学院数理化学局
中国科学院文献情报中心

编

化学进展

学科调研报告

第4辑 有机合成



中国科学院数理化学局 编
中国科学院文献情报中心

1990年12月

封面设计:张洪波
责任编辑:于建生
黄凤娟

化学进展——学科调研报告
第4辑 有机合成

中国科学院数理化学局 编
中国科学院文献情报中心

中国科学院文献情报中心 印刷

1990年12月

《化学进展》编辑委员会

主任:徐康*

副主任:钱文藻 戴立信

委员:史鉴 江龙 许元泽 朱道本 华彦文*

严舫* 张存浩 张维纲 欧阳藩* 罗世华*

陈人鹏 陈创天 陈耀全* 袁权 倪哲明

倪嘉缙 郭慕孙 熊国兴*

《化学进展》编辑部

主编:华彦文

副主编:初桂荫 罗世华

编辑:于建生 张洪波 邹晓鸽 陈学良 夏文正

以上按姓氏笔划为序,有*者为常务编委。

目 录

- 磷、砷有机化合物在有机合成中的应用 沈延昌(1)
- π -烯丙基过渡金属络合物在合成中应用的某些进展 徐元耀(13)
- 昆虫性信息素的结构测定和手性昆虫信息素的合成 周维善 林国强(27)
- 光诱导的烯烃环加成 吴碧琪 吴国生(48)
- 酶催化与有机合成 徐杰诚(75)
- 白三烯化学合成的新进展 吴毓林 王燕芳(95)
- 金属有机化学与不对称合成 戴立信 楼柏良(112)
- 毛喉萜合成研究概况 何虎明 吴毓林(140)
- 不对称催化的现状和前景 杨世琰(160)

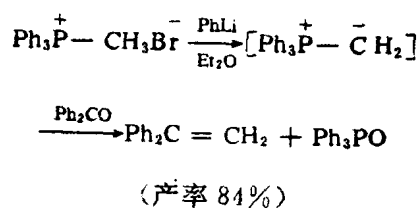
磷、砷有机化合物在有机合成中的应用

沈延昌

(中国科学院上海有机化学研究所)

元素有机化合物在有机合成中的应用极其广泛。它们对整个有机化学的发展起了重要推动作用。元素有机化合物给有机合成带来了许多新反应、新试剂。在 60 年代以前,有机合成所用的试剂只包括镁、锌等几个元素,而现在有机合成中所用试剂所包含的元素几乎遍及整个周期表。近几十年来,由于相关学科的相互渗透、相互影响,促进了元素有机化合物在有机合成中应用的迅速发展。今后,肯定将会出现一个百花齐放的前景。本文简要地介绍近年来磷、砷有机化合物在有机合成中应用的一些例子。

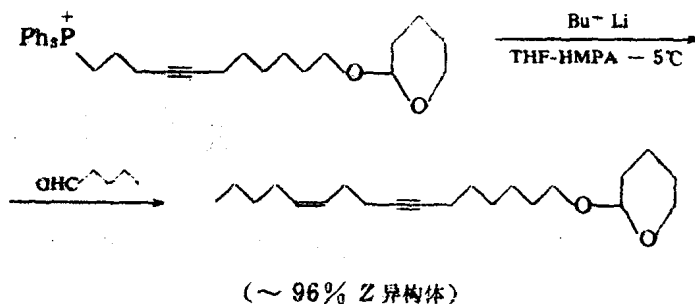
著名的 Wittig 反应就是应用磷试剂把羰基化合物转变为烯烃。1953 年 Wittig 和 Geissler^[1]首先发现亚甲基三苯基磷和二苯酮反应,得到不对称的二苯乙烯。



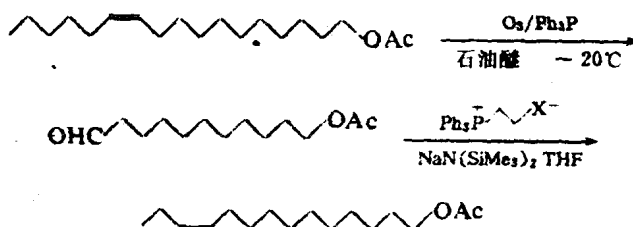
这个发现引起了合成有机化学家的重视。经过三十余年的努力,在有机合成领域中,得到了大量有意义的结果,因而 Wittig 和 Brown 分享 1979 年诺贝尔化学奖。

在含有磷、砷等元素的叶立德和碳阴离子中,由于这些元素有空 d 轨道,使邻近碳阴离子稳定,形成了亲电反应中心,可以进行多种反应。目前应用磷、砷等元素有机物于有机合成的研究正处于发展的阶段。目标是一些有特殊生理活性又有复杂结构的天然产物的合成。合成要求高度选择性,包括立体选择性、化学选择性、位置选择性、对映选择性等,以及反应条件温和、产率高。

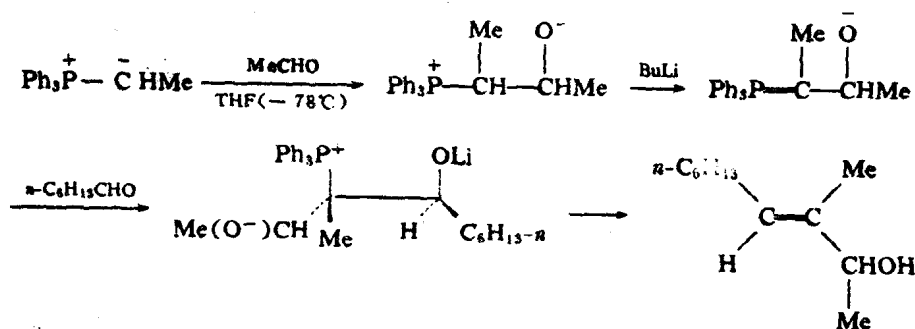
在 THF-HMPA 混合溶剂中,磷试剂和醛反应可以得到高度立体选择性的产物,其中 Z 式烯烃含量大于 95%^[2]。



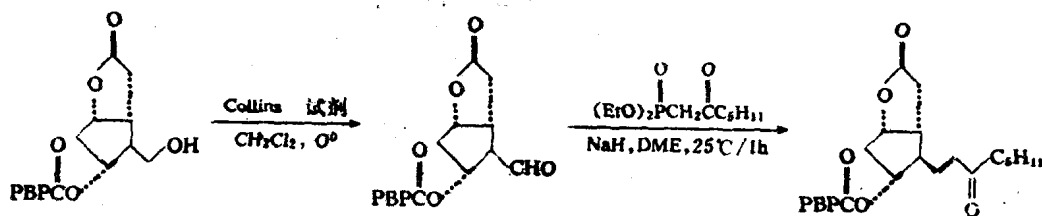
应用 Wittig 试剂合成 Lepidopterous Pheromones 是高度立体选择性的, 立体选择性和温度有关。在 -78°C 时, *E*-异构体小于 2.0%^[4]。

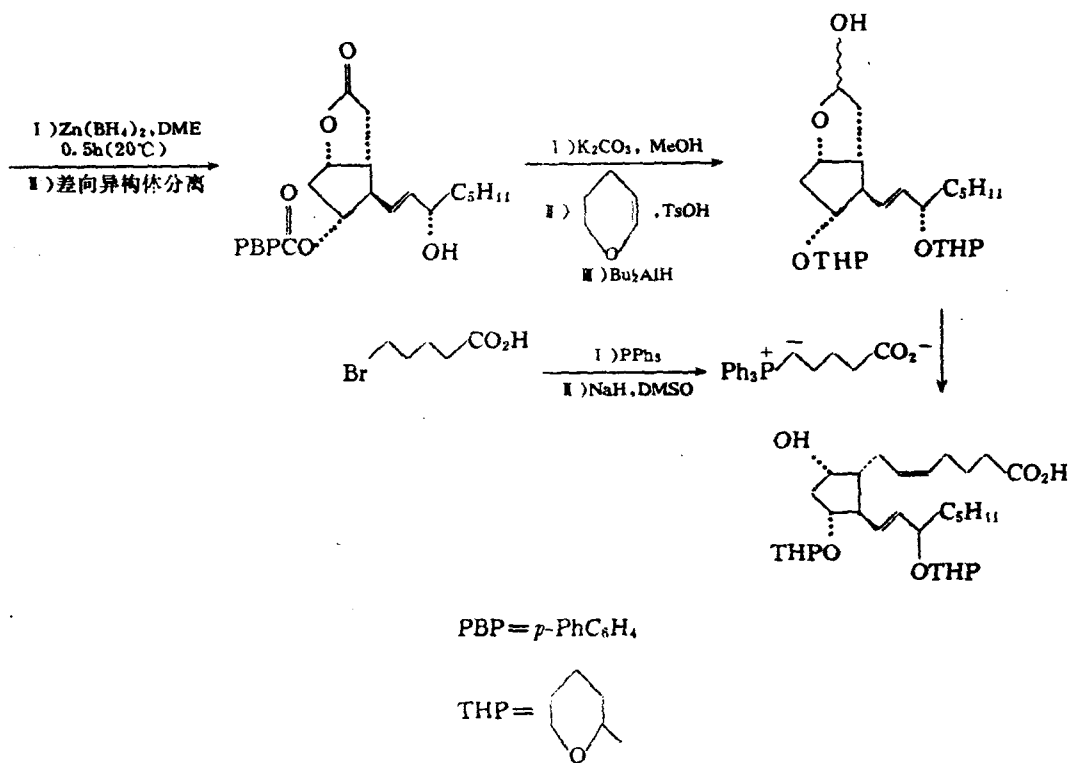


应用膦试剂的“SCOOPY”反应, 可以立体专一性地把醛转变为丙烯醇, 只得到一个异构体, 产率 67%^[4]。

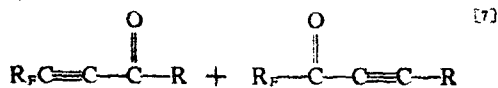
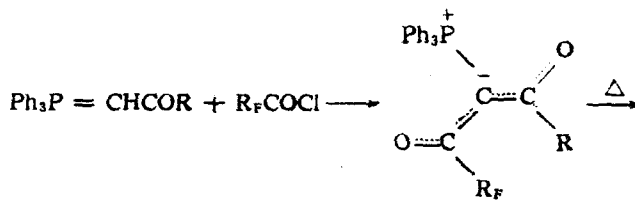
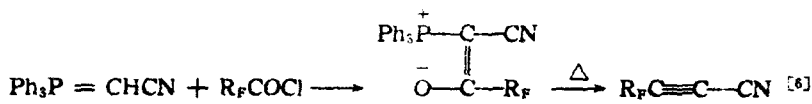


在强的极性溶剂中, 应用 Wittig 试剂, 成功地合成了前列腺素类化合物^[5]。

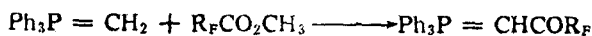


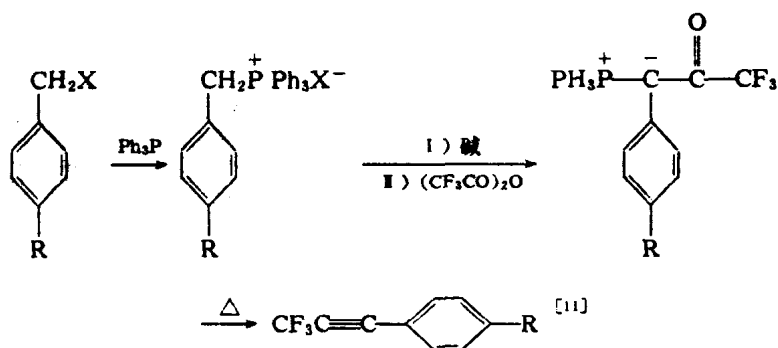
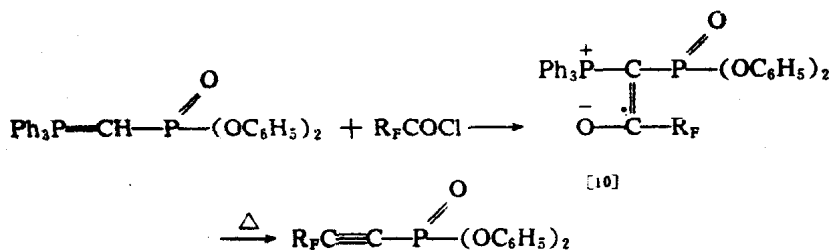
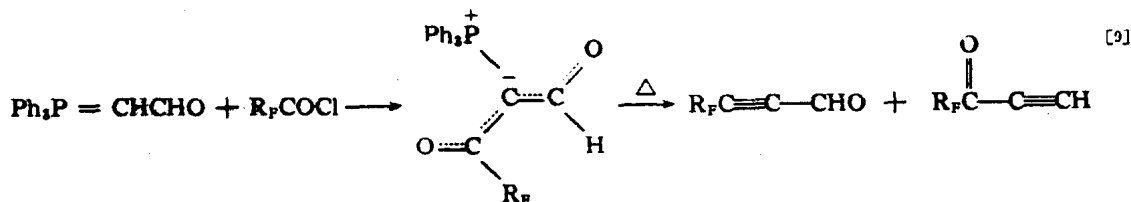
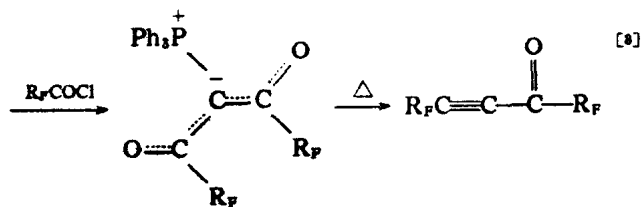


应用磷叶立德可以合成有特殊结构的中间体,用于有机合成,例如合成带有官能团的含氟炔类化合物。此类化合物用其他方法较难制备。它们在有机合成中是很有用的中间体,可以用来合成具有生理活性的化合物。例如:



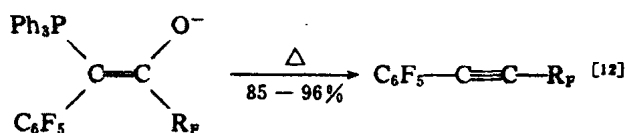
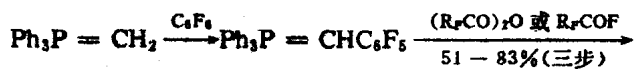
($R = C_6H_5, C_6H_4OCH_3 - P$)



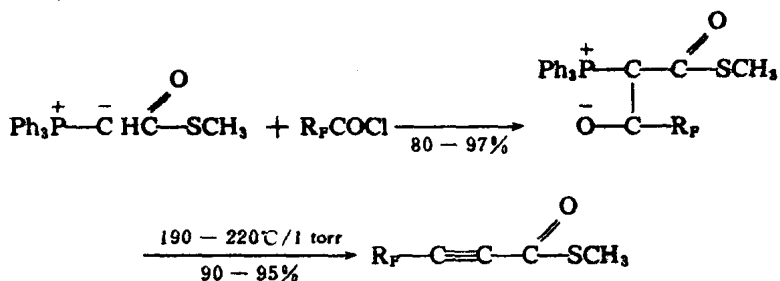


分子内 Wittig 反应是用于合成炔类化合物的较好的方法。近年来开拓了该反应的范围,用于合成含氟的炔类化合物,合成的全氟炔基膦酸酯,以及全氟酰基末端炔烃都是有用的中间体,可用于合成含氟芳环、杂环化合物。

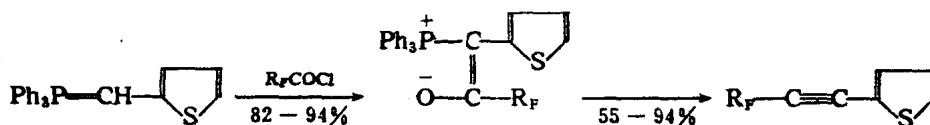
由于芳基三氟烷基炔烃活性较低,作为亲双烯体较差^[11],但如用全氟苯基代替芳基,预期其活性可以增加。



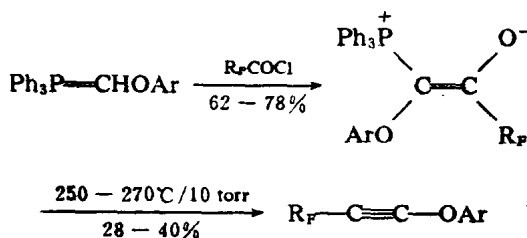
应用本法合成含氟炔酸硫酯也获成功^[13]。预期该类化合物有潜在的应用价值,可用于橡胶的交联剂。



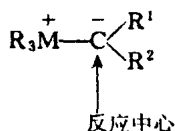
带有杂环基的含氟炔烃亦首次合成^[14]。



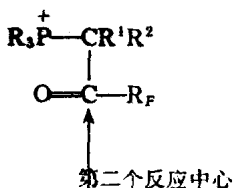
过去,分子内 Wittig 反应只能应用于合成“拉—拉”炔烃,在含氟系列却成功地合成了“拉—推”炔烃^[15]。



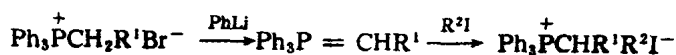
近来,在叶立德化学中发现一类新反应。叶立德的反应中心都是叶立德碳。

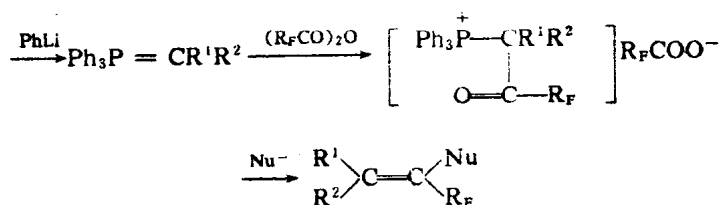


由于含氟烷基可以活化邻近的羰基,发现这类化合物有第二个反应中心,可用于有机合成。

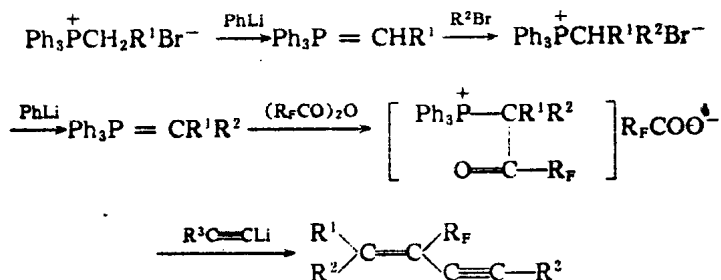


利用对含氟β-酮基磷盐的消除亲核加成,可以“一锅”法,把四个片段偶合起来,合成四取代的含氟炔烃^[16]。

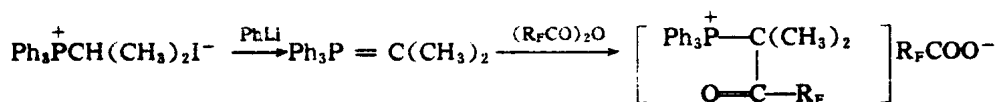




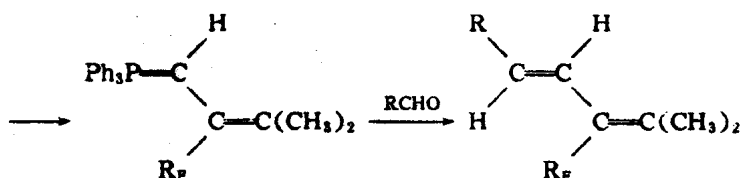
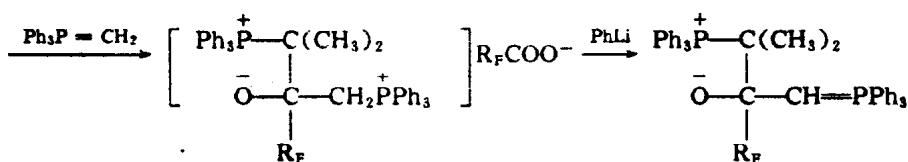
如果亲核试剂用炔锂,可以方便地合成含氟烯炔^[17],该类化合物在合成含氟有生理活性的化合物是很有用的中间体。



在这类反应中,通过亲核加成和位置控制消除,新发现一种“叶立德转换反应”,利用此反应可以合成含氟共轭双烯^[18]。



1

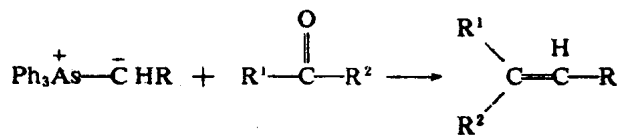


2

从1到2,由简单的叶立德转换成复杂的含氟叶立德,是通过亲核加成和位置控制消除。这是一类新的“叶立德转换”反应。

带有吸电子基团的磷叶立德(COOR, COC₆H₅, CN, COCH₃等基团),由于电荷离域化的结果,叶立德碳的亲核性减弱,在许多情况下,往往难与醛、酮反应。例如甲氧羰基亚甲基

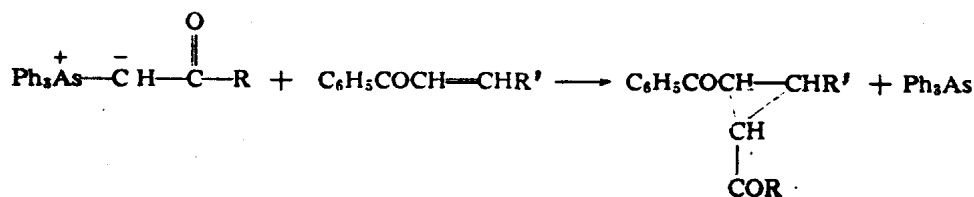
三苯基膦、氰基亚甲基三苯基膦均不能和酮反应，苯甲酰基亚甲基三苯基膦和环己酮亦不起反应。相应的膦试剂活性较大，可以和醛酮反应，得到高产率的 α, β -不饱和酸酯， α, β -不饱和酮和 α, β -不饱和腈。这是一步合成该类化合物的好方法^[10]。



(R = COOR³, COC₆H₅, CN)

(R = COOR³, COC₆H₅, CN)

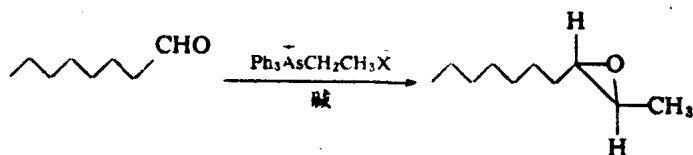
膦叶立德还可以立体专一性地合成 1,2,3-三取代环丙烷，而用其他方法则难以制备^[20]。



R = OCH₃, C₆H₅

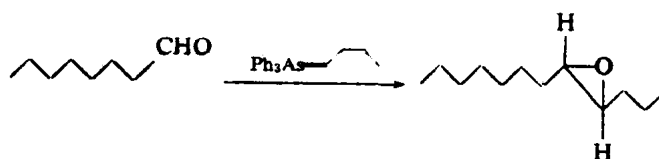
R' = CH₃, C₆H₅, CO₂CH₃

近年来活泼膦叶立德在有机合成中的应用亦得到发展。膦叶立德对羰基化合物的直接环氧化用于合成立体专一性的环氧化合物，已获得成功^[21]。

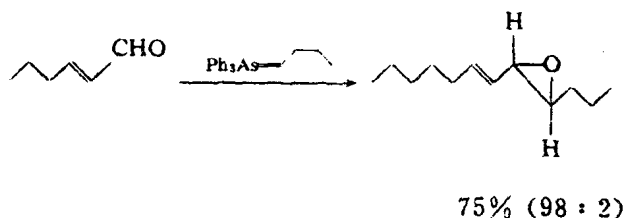


碱、溶剂以及钾盐的阴离子对立体化学都有影响。当用 KN(Me₃Si)₂ 作碱，在 THF 和 HMPA(10%)混合溶剂中，以钾的四氟硼盐为环氧化试剂，可得到 100 : 1(反 : 顺式)的产物。

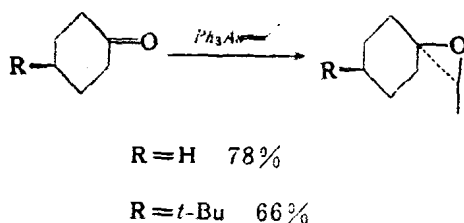
反应可以用于直链的脂肪醛，亦可用于 α, β -不饱和醛。



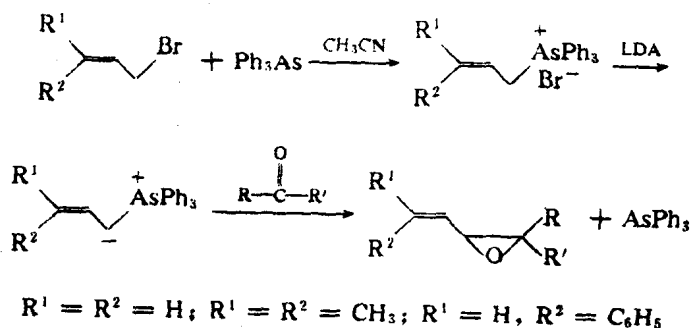
76% (98 : 2)



和脂环酮反应,可以得到三取代的环氧化合物

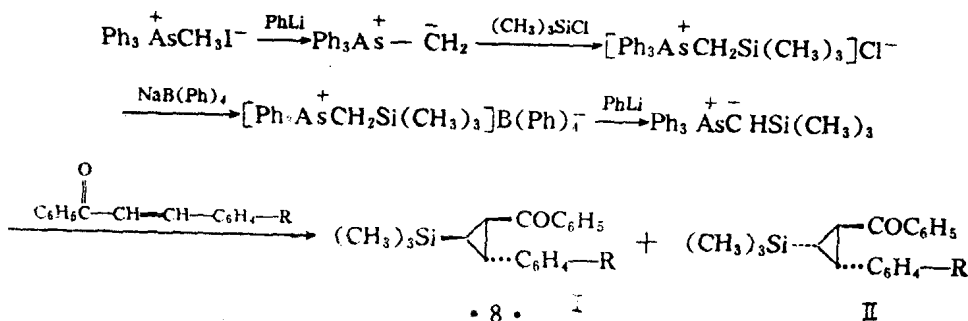


利用活泼的胂叶立德可用来合成乙烯基环氧化合物^[22]。



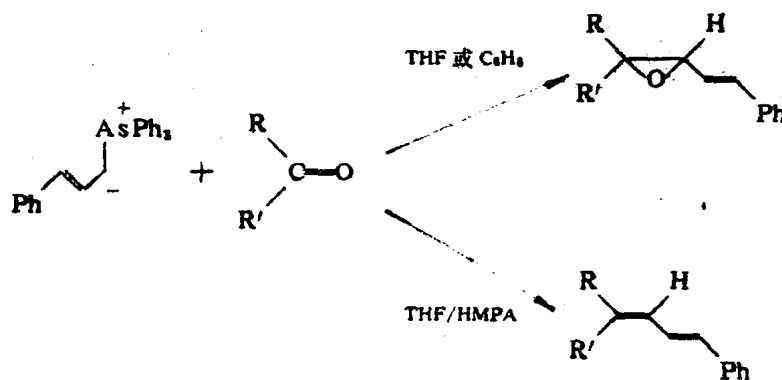
本试剂应用的范围是广泛的,可以和脂肪族和芳香族的醛和酮进行反应,亦可以和 α,β -不饱和醛进行反应,得到较好产率的乙烯基环氧化合物,产率55~95%。

三甲硅基亚甲基三苯基胂,作为新型硅基环丙烷化试剂,可用于合成硅基环丙烷^[23],是一类在有机合成中很有用的中间体。



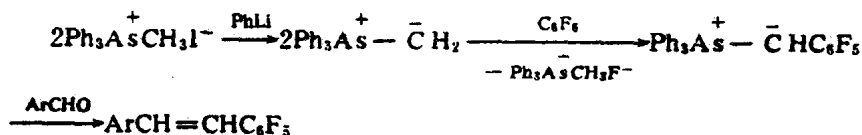
相应的胍试剂和查耳酮反应,得到的不是三甲硅基环丙烷衍生物,而是乙烯基砷化物^[24]。因此胍试剂是较优越的硅基环丙烷化试剂。当在室温反应时,二异构体的比例接近 1 : 1,但当反应温度降低时(-70°C),产率较好,异构体 I 占优势。二异构体可用柱层析分离。

溶剂对有插烯的半稳定胍叶立德的反应有显著的影响。例如:

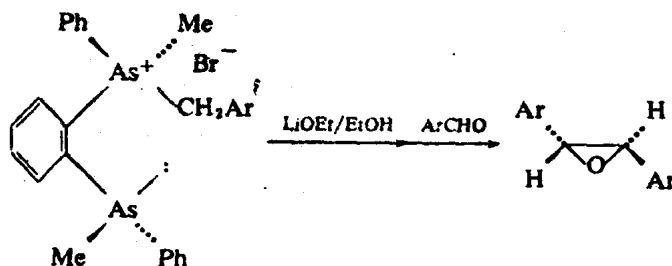


在四氢呋喃或苯中反应,得到环氧化合物;但如在四氢呋喃和 HMPA 中,则得到烯烃,产率在 70—85%^[25]。

含氟的五氟苯基亚甲基三苯基胍可以由亚甲基三苯基胍和全氟苯反应得到,该叶立德不经分离,直接和芳香醛反应,得到五氟苯基烯烃^[26],在有机合成中 useful。

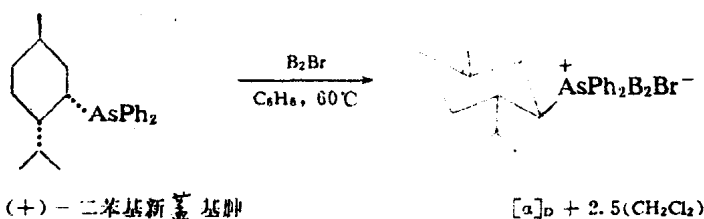


反应是高度立体选择性的,10 个底物中有 7 个是立体专一性,反应条件温和,产率优良(83—94%)。有光学活性的胍盐可用于不对称合成环氧化合物,例如:



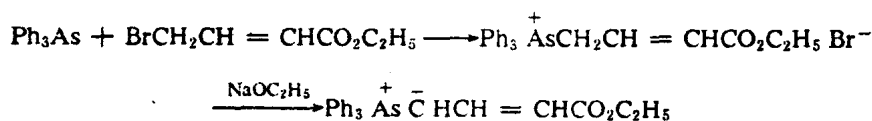
当 Ar 是 C₆H₅ 时,化学产率为 96%,光学产率为 23%;但当 Ar 是 O—CH₂—C₆H₄ 时,光学产率提高为 38%^[27]。有光学活性的天然化合物在不对称合成中的应用受到人们的重视。

用有旋光的(-)-二苯基砷基氯可以制得(+)-二苯基砷基砷,然后再做成钾盐。

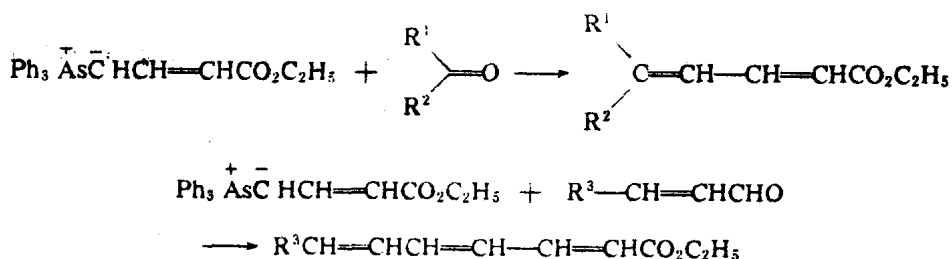


此钾盐在乙醇中用乙醇钠处理,再和苯甲醛反应,可以得到反式-2,3-二苯基环氧乙烷。化学产率为62%,光学产率为23%^[27]。

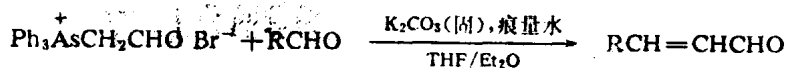
带有插烯的乙氧羰基亚烯丙基三苯基砷的制备亦获得成功。



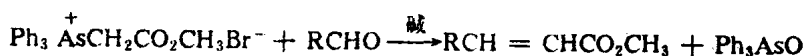
此叶立德可用于合成多烯化合物^[28],在天然产物合成中 useful。

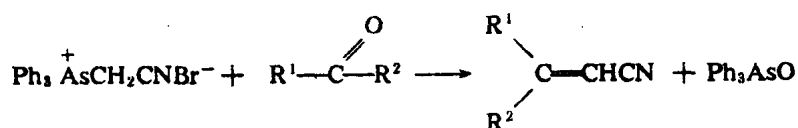


利用钾盐直接甲酰烯化的方法亦获得成功。该方法操作简便,产率优良(81—96%)^[29]。



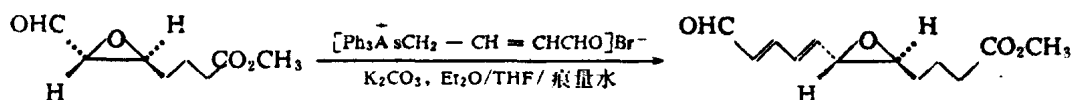
带有吸电子基团取代的甲基三苯基砷盐,在相转移催化条件下可以直接烯化,简便地合成 α,β -不饱和酸酯、腈^[30,31]。





相转移催化剂可用冠醚, PEG-600 以及 N-267 季胺盐。碱可以用 K_2CO_3 , KOAc 等。

带有插烯的肿叶立德、甲酰乙烯基亚甲基三苯基肿, 在白三烯的合成中获得成功, 产率优良 (80—85%)^[32]。



此反应是一步插入两个双键的好方法, 预期可以广泛应用于天然产物的合成。

目前, 元素有机化合物在合成中的研究方兴未艾。利用多种元素的特殊性、多变性以及各种元素之间的相互配合来合成特殊结构的化合物、立体专一性的化合物以及光学活性的化合物, 前景是美好的, 发展亦将是迅速的。

参 考 文 献

- [1] G. Wittig and G. Geissler, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1953), **580**, 44.
- [2] P. E. Sonnet, *J. Org. Chem.*, (1974), **39**, 3793.
- [3] (a) H. J. Bestmann et al., *Chem. Ber.*, (1976), **109**, 1694;
(b) H. J. Bestmann et al., *Chem. Ber.*, (1978), **111**, 248.
- [4] E. J. Corey and H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, (1970), **92**, 226.
- [5] E. J. Corey et al., *J. Am. Chem. Soc.*, (1970), **92**, 397.
- [6] Huang Yaozeng et al., *Tetrahedron Lett.*, (1981), **22**, 5283.
- [7] Yanchang Shen et al., *Synthesis*, (1984), 35.
- [8] Yanchang Shen et al., *Synthesis*, (1984), 924.
- [9] Yanchang Shen et al., *Synthesis*, (1985), 159.
- [10] Yanchang Shen et al., *Tetrahedron Lett.*, (1985), **26**, 5137.
- [11] Y. Kobayashi et al., *Tetrahedron Lett.*, (1981), **22**, 5283.

- [12] Yanchang Shen and Weiming Qiu, *Synthesis*, (1987), 42.
- [13] Yanchang Shen and Jianhua Zheng, *J. Fluorine Chem.*, (1987), **35**, 513.
- [14] Yuankang Xin et al., *J. Fluorine Chem.*, (1988), **40**, 15.
- [15] Yanchang Shen et al., *Synthesis*, (1987), 626.
- [16] Yanchang Shen and Weiming Qiu, *Tetrahedron Lett.*, (1987), **28**, 449.
- [17] Yanchang Shen and Weiming Qiu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1987), 703.
- [18] Yanchang Shen and Weiming Qiu, *Tetrahedron Lett.*, (1987), **28**, 4283.
- [19] Huang Yaozeng and Shen Yanchang, in "Advances in Organometallic Chemistry" Ed by F. G. A. Stone, R. West, vol. 20, p. 115. Academic Press, N. Y., 1982.
- [20] 黄耀曾等, *中国科学*, (1980), 854; 英文版, (1980), **23**, 1396.
- [21] W. C. Still and Y. J. Novack, *J. Am. Chem. Soc.*, (1981), **103**, 1283.
- [22] J. B. Qusset et al., *Tetrahedron Lett.*, (1983), **24**, 4419.
- [23] Yanchang Shen et al., *Tetrahedron Lett.*, (1984), **25**, 4425.
- [24] F. Cooke and P. Magnus, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1978), 714.
- [25] J. B. Qusset et al., *Syn. Commun.*, (1983), **13**, 1193.
- [26] Yanchang Shen and Weiming Qiu, *Synthesis*, (1987), 65.
- [27] D. G. Allen and S. B. Wild, *Organometallics*, (1983), **2**, 394.
- [28] Yaozeng Huang et al., *Synthesis*, (1985), 57.
- [29] Y. Z. Huang et al., *Tetrahedron Lett.*, (1985), **26**, 6447.
- [30] 黄耀曾等, *化学学报*, (1981), **41**, 269.
- [31] 施莉兰等, *化学学报*, (1986), **44**, 421.
- [32] Wang Yan-Fang et al., *Tetrahedron Lett.*, (1986), **27**, 4583.

1988 年收到