

文章编号: 1000-5862(2012)04-0412-03

不同结构的 α -羰基二硫缩烯酮化合物的合成及表征

尹彦冰, 许 钱, 尹官武

(齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要: 以 3 种 β -二羰基化合物为底物, 用碳酸钾为拔氢试剂, N,N -二甲基甲酰胺为溶剂, 分别与二硫化碳发生亲核加成, 然后与不同结构卤代烃进行亲核取代合成 α -羰基二硫缩烯酮。实验结果表明, 该反应具有原料简单、反应条件温和、生成产物产率高等特点。用核磁、红外等测试手段对化合物进行了表征。

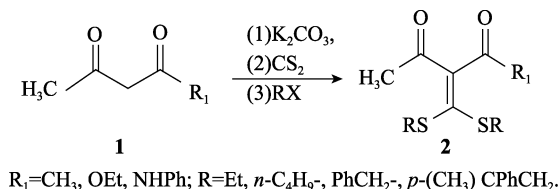
关键词: α -羰基二硫缩烯酮; 合成; 结构表征

中图分类号: Q 623.5

文献标志码: A

0 引言

α -羰基二硫缩烯酮是一类多官能团有机化合物, 其官能团多样性的结构特征赋予了这类化合物化学反应的多样性。R. K. Dieter^[1]、H. Junjappa^[2]、M. Kolb^[3]、M. Yokoyama^[4]、刘群^[5-9]、王艳茹^[10-11]等对其做过长篇综述。在 α -羰基二硫缩烯酮的合成方法中^[12-13], 一般由具有活泼亚甲基(或甲基)的底物出发, 在合适的碱及溶剂的作用下产生烯醇负离子, 然后与二硫化碳作用, 经硫负离子的双烷基化生成相应的 α -羰基二硫缩烯酮^[14]。为此, 本课题组从具有活泼亚甲基的 β -二羰基化合物出发, 选择碳酸钾为拔氢试剂, 在 N,N -二甲基甲酰胺为溶剂的条件下, 常温搅拌高产率地合成了 12 种 α -羰基二硫缩烯酮类化合物。为 α -羰基二硫缩烯酮类化合物这一重要的有机合成中间体的工业化生产提供可行的理论基础。反应式如下:



1 实验部分

1.1 仪器和试剂

仪器: PE-983G 型傅里叶红外光谱仪(英国 Perkin-Elmer 公司); 400 MHz 超导核磁共振仪(瑞士

BRUKER 公司), DF-II 型集热式磁力搅拌器(江苏省金坛市医疗仪器厂); SHZ-D(II)循环水式真空泵(巩义市予华仪器有限责任公司); 电子分析天平(德国赛多利斯公司)。

试剂: 乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯、乙酰乙酰苯胺、1-溴丁烷、溴乙烷、对叔丁基氯苄、氯化苄、二硫化碳、 N,N -二甲基甲酰胺、二氯甲烷等试剂均为分析纯。

1.2 α -羰基二硫缩烯酮(2)的合成

以化合物 **2a**($\text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{R}_2 = \text{Et}$)的合成为例: 向 50 mL 3 颈瓶中加入 DMF 10.00 mL, 无水碳酸钾 1.38 g (10.0 mmol), 乙酰丙酮 0.51 mL (5.0 mmol), 常温下搅拌 1 h。冰水浴条件下一性加入 CS_2 0.33 mL (5.5 mmol), 在此条件下继续搅拌 1 h, 然后向 3 颈瓶中加入溴乙烷 0.75 mL (10 mmol)。常温下反应, 用 TLC 检测底物消失后, 将反应液倒入盛有冰水的烧杯中, 搅拌, 用二氯甲烷萃取、蒸馏水反洗(除尽产品中的 DMF), 然后用无水硫酸镁干燥后旋蒸浓缩的方法得到纯品。

对于产物是固体的 α -羰基二硫缩烯酮化合物, 反应完全后, 将反应液倒入盛有冰水的烧杯中, 搅拌、析出沉淀、抽滤、晾干, 用乙醇重结晶滤饼, 得到纯品。用同样方法得到 **2b~2l**。

2 结果与讨论

2.1 实验数据

实验结果中的物理数据和反应时间及产率见表 1, 核磁和红外数据见表 2。

收稿日期: 2012-03-28

基金项目: 黑龙江省普通高校毕业生就业专项资金计划(1154-NCET-014)和齐齐哈尔大学 2011 年研究生创新科研(YJSCX2011-032X)资助项目。

作者简介: 尹彦冰(1970-), 男, 黑龙江肇源人, 教授, 博士, 主要从事有机合成研究。

表 1 化合物 2a~2l 的物理数据、反应时间和产率

化合物	R ₁	R	颜色状态	产率/%	反应时间/h	熔点/℃
2a	CH ₃	Et	红色油状液体	89.1	14	
2b	CH ₃	<i>n</i> -C ₄ H ₉	黄色油状液体	93.5	12	
2c	CH ₃	CH ₂ Ph	淡黄色固体	95.0	14	109.8~112.0
2d	CH ₃	<i>p</i> -(CH ₃) ₃ CPhCH ₂	淡黄色固体	95.6	14	94.0~96.2
2e	OEt	Et	黄色油状液体	91.3	14	
2f	OEt	<i>n</i> -C ₄ H ₉	黄色油状液体	91.5	15	
2g	OEt	CH ₂ Ph	淡黄色固体	95.6	13	74.3~76.0
2h	OEt	<i>p</i> -(CH ₃) ₃ CPhCH ₂	淡黄色固体	96.3	16	39.3~42.4
2i	NHPh	Et	黄色固体	93.4	12	139.7~141.4
2j	NHPh	<i>n</i> -C ₄ H ₉	橙色固体	95.0	13	66.9~68.8
2k	NHPh	CH ₂ Ph	黄色固体	96.2	14	132.7~133.9
2l	NHPh	<i>p</i> -(CH ₃) ₃ CPhCH ₂	黄色固体	97.3	11	162.8~164.1

表 2 化合物 2a~2l 的核磁及红外光谱数据

化合物	¹ H NMR(400 MHz,CDCl ₃), δ	ν/cm^{-1}
2a	1.31(t, <i>J</i> =14.8 Hz,6H),2.42(s,6H),2.90(q, <i>J</i> =14.8 Hz,4H)	2 967,2 928,2 871,1 694, 1 664, 1 451,1 374
2b	0.94(t, <i>J</i> =14.4 Hz,6H),1.40(m,4H),1.62(m,4H),2.45(s, 6H),2.93(t, <i>J</i> =18.8 Hz,4H)	2 959,2 930,2 873,1 694, 1 667, 1 379
2c	2.05(s,6H),4.07(s,4H),7.25~7.34(m,10H)	3 436,2 986,1 682,1 600, 1 545, 1 495,772,700
2d	1.31(s,18H),2.05(s,6H),4.06(s,4H),7.20(d, <i>J</i> =10.0 Hz, 4H),7.34(d, <i>J</i> =10.0 Hz,4H)	3 434,2 962,2 867,1 687, 1 646, 1 504,868
2e	1.25(t, <i>J</i> =7.2 Hz,6H),1.34(t, <i>J</i> =14.0 Hz,3H),2.36(s,3H), 2.90(q, <i>J</i> =7.2 Hz,4H),4.24(q, <i>J</i> =14.0 Hz,2H)	2 979,2 929,2 871,1 719, 1 673, 1 364
2f	0.94(t, <i>J</i> =18.4 Hz,6H),1.30(t, <i>J</i> =14.4 Hz,3H), 1.42(m,4H),1.6(m,4H),2.45(s,3H),2.93(t, <i>J</i> =18.8 Hz, 4H), 4.30(q, <i>J</i> =14.4 Hz,2H)	2 959,2 932,2 873,1 720, 1 670, 1 465,1 379
2g	1.27(t, <i>J</i> =14.4 Hz,3H),2.15(s,3H),4.08(s,4H),4.23(q, <i>J</i> =14.4 Hz,2H),7.28~7.33(m,10H)	3 435,2 964,2 869,1 720, 1 698, 1 663,1 519,835
2h	1.28(s,18H),1.35(t, <i>J</i> =7.2 Hz,3H),2.14(s,3H),4.07(s,4H), 4.24(q, <i>J</i> =7.2 Hz,2H),7.19~7.31(m,8H)	3 378,3 058,2 954,1 704, 1 690, 1 600,1 515,770,702
2i	1.32(t, <i>J</i> =14.4 Hz,6H),2.51(s,3H),2.95(q, <i>J</i> =14.4 Hz,4H), 7.26~7.58 (m,5H), 8.23 (s,1H)	3 435,3 235,2 964,1 660, 1 638, 1 598,1 552,772,691
2j	0.94(t, <i>J</i> =16 Hz,6H),1.41(m,4H),1.63(m,4H),2.53(s,5H), 2.93(t, <i>J</i> =15.2 Hz,2H),7.31~7.57(m,5H), 8.25 (s,1H)	3 433,3 320,2 958,2 871, 1 676, 1 651,1 600,1 499, 1 162,696
2k	2.14(s,3H), 4.13(s,4H),7.25~7.35(m,15H)	3 435,3 331,1 665,1 640, 1 599, 1 539,757,699
2l	1.30(s,18H),2.14(s,3H),4.12(s,4H),7.20~7.37(m,13H)	3 435,3 325,2 962,2 866, 1 673, 1 638,1 600,1 543,838

2.2 结果讨论

在实验中, 选择具有活泼亚甲基的 β -二羰基化合物为底物, 用碳酸钾作为拔氢试剂, 反应物按原料摩尔比: 化合物 1 : CS₂ : K₂CO₃ : RX=1.0 : 1.1 : 2.0 : 2.0 合成了 12 种 α -羰基二硫缩烯酮类化合物. 用碳酸钾作为拔氢试剂, 原料方便易得, 且碳酸钾难与二硫化碳反应, 避免了副产物的生成, CS₂ 稍过量, 保证了 β -二羰基化合物反应完全, 提高了产率. 从实验结果中可以看到, 产物的状态与 β -二羰基化合物的结构及所引入烷硫基的结构有关. 对于乙酰乙酰苯胺化合物, 无论引入何种烷硫基, 产物为固体. 而对于

乙酰丙酮及乙酰乙酸乙酯来说, 随着相对分子质量的增加, 产物的状态由液态向固态转变, 对于液态产物的后处理是用萃取、反洗的方法, 除掉液体产物中残留的 DMF. 而对于固体产物来说, 后处理主要是以乙醇重结晶纯化. 该方法合成简单, 条件温和, 后处理容易, 产物易于分离, 反应过程中没有臭味放出, 对保护环境、发展绿色化学有重要意义.

3 参考文献

[1] Dieter R K. α -Oxo ketene dithioacetals and related compounds:

- versatile three carbon synthons [J]. Tetrahedron, 1986, 42: 3029-3034.
- [2] Junjappa H, Ila H, Asokan C V. α -Oxo ketene- *S*, *S*-, *N*, *S*- and *N*, *N*-acetals: versatile into intermediates in organic synthesis [J]. Tetrahedron, 1990, 46: 5423-5426.
- [3] Kolb M. Umpolung of the reactivity of carbonyl compounds through sulfur-containing ketene dithioacetals in organic synthesis: recent developments reagents [J]. Synthesis, 1977(6): 357-360.
- [4] Yokoyama M, Imamoto T. Organic reactions of carbon disulfide [J]. Synthesis, 1984(10): 797-799.
- [5] 刘群, 王芒, 赵欣梅, 等. α -羰基烯酮二硫代缩醛化学研究进展() [J]. 东北师范大学学报: 自然科学版, 1998, 30(3): 67-74.
- [6] 刘群, 王芒, 赵欣梅, 等. α -羰基烯酮二硫代缩醛化学研究进展() [J]. 东北师范大学学报: 自然科学版, 1998, 30(4): 34-42.
- [7] 王芒, 刘群, 赵欣梅, 等. α -羰基烯酮二硫代缩醛化学研究进展() [J]. 东北师范大学学报: 自然科学版, 1999, 31(2): 34-42.
- [8] 王芒, 刘群, 赵欣梅, 等. α -羰基烯酮二硫代缩醛化学研究进展() [J]. 东北师范大学学报: 自然科学版, 1999, 31(4): 48-55.
- [9] 刘群, 杨志蕴. α -羰基烯酮二硫代缩醛化学的进展 [J]. 有机化学, 1992, 12(12): 225-232.
- [10] 王艳茹, 李洵, 韩丽艳. α -羰基二硫缩烯酮的研究进展 [J]. 北华大学学报: 自然科学版, 2005, 6(4): 296-302.
- [11] 陆涛, 汪雨潇. 吡唑并嘧啶衍生物的合成及其生物活性研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2011, 35(1): 10-14.
- [12] Choi E B, Youn I K, Pak C S. Preparation of protected β -keto aldehydes from β -keto esters via selective reduction of acyl (alkoxycarbonyl) ketene dithioacetals [J]. Synthesis, 1988(10): 792-795.
- [13] Meth-Cohn O, Narine B, Tarnowski B. A versatile new synthesis of quinolines and related fused pyridines, Part 5. The synthesis of 2-chloroquinoline-3-carbaldehydes [J]. J Chem Soc, Perkin Trans 1, 1981(1): 1520-1530.
- [14] Buchstaller H P, Siebert C D, Steinmetz R, et al. Synthesis of thieno[2,3-*b*]pyridinones acting as cytoprotectants and as inhibitors of [H-3]Glycine binding to the *N*-methyl-*D*-aspartate (NMDA) receptor [J]. J Med Chem, 2006, 49(3): 864-871.

The Synthesis and Characterization of Some α -Oxo Ketene-*S*, *S*-Acetals with Different Structures

YIN Yan-bing, XU Qian, YIN Guan-wu

(Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihaer Heilongjiang 161006, China)

Abstract: α -Oxo ketene-*S*,*S*-acetals with different structures were studied by using three β -dicarbonyl compounds as substrate, K_2CO_3 used as pulling hydride reagents, DMF as solvent, nucleophilic addition to carbon disulfide and nucleophilic substitution to different halogenated. Several characteristics were shown about the reaction, such as the simple raw materials, the mild reaction conditions, and the high yield production etc. Meanwhile NMR, IR and other means of methods were applied to determine the structure of the compounds.

Key words: α -oxo ketene-*S*,*S*-acetals; synthesis; characterization

(责任编辑: 刘显亮)