

铜 (II) 离子影响下酚醚的裂解

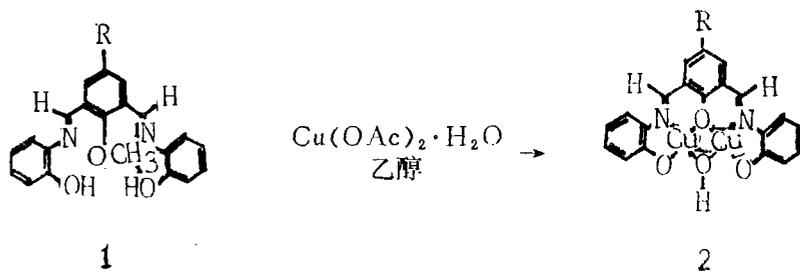
胡跃飞 许 红 胡宏纹*

(南京大学化学系)

4-氯-2-(对-硝基苯甲氧基)-1,3-苯二甲醛和邻-氨基苯酚生成的双Schiff碱在乙醇溶液中和水合醋酸铜反应,在Cu(II)离子的影响下醚键裂解,生成双核配合物和对-硝基苯醇。

关键词: 裂解 酚醚 双Schiff碱 Cu(II) 双核配合物

前已报道^[1]由5-位取代的2-甲氧基-1,3-苯二甲醛与邻-氨基苯酚生成的双Schiff碱与铜(II)盐作用生成双核配合物,配体中的甲氧基在配位过程中发生了去甲基反应:



1a, 2a R = Cl

1b, 2b R = Br

1c, 2c R = CH₃

1d, 2d R = OCH₃

酚醚的裂解一般在强的路易斯酸作用下进行^[2],上述反应则在温和的条件下进行而且具有一定的选择性(1d通过配位作用,只有2-位上的甲氧基裂解),可用于2-羟基-1,3-苯二甲醛类化合物的合成,说明在有机合成中利用金属离子的配位作用可能得到有意义的结果。本文对酚醚裂解过程中烷基的离去方式进行了研究。

实验部分

熔点均未校正。用240C仪进行元素分析。IR用FT-IR 170SX型仪测定, KBr压片。¹H NMR用FT-80型仪测定, CDCl₃为溶剂, TMS为外标。UV用UV-240型仪测定。粉末X-衍射图用XD-3A型仪测定。合成实验中所用试剂均为化学纯。

一、化合物4的合成

1.9克(10mmol)的化合物3溶解在60ml丙酮中, 加入2.2克对-硝基苯溴和2.8克无水K₂CO₃, 搅拌回流3小时。滤去固体, 蒸去溶剂, 得到化合物4。从最少量的乙酸乙酯中重结晶, 得无色针晶2.8克, 产率86%, m.p.153—155℃, 元素分析(计算值: C, 55.65; H, 4.36; N, 4.33。实测值: C, 55.23; H, 4.26; N, 4.24)。ν_{max}: 3541, 3412(-OH), 3110, 3080, 1602(Ar), 1511, 1346(-NO₂), 1210(-O-R)cm⁻¹。

二、化合物5的合成

6.4克(30mmol)PCC(c1ccccc1N[Cr](=O)(=O)O)悬浮在100ml二氯甲烷中, 搅拌下加入3.2克(10mmol)化合物4, 30℃反应3小时, 倾出反应液, 用乙醚提取两次(2×50ml), 合并提取液, 蒸去乙醚, 得到化合物5, 从冰醋酸中重结晶, 得淡黄色针晶2.6克, 产率81%, m.p.155—156℃。元素分析(计算值: C, 56.35; H, 3.15; N, 4.38。实测值: C, 56.83; H, 3.17; N, 4.18)。ν_{max}: 3052, 1603(Ar), 1688(-CHO), 1517, 1344(-NO₂), 1210(-O-R)cm⁻¹。

三、化合物6的合成

3.2克(10mmol)化合物5溶解在100ml无水乙醇中, 加入2.5克邻-氨基苯酚, 室温下放置过夜或回流10分钟后冷却至室温, 析出黄色晶体, 从苯中重结晶得到化合物6

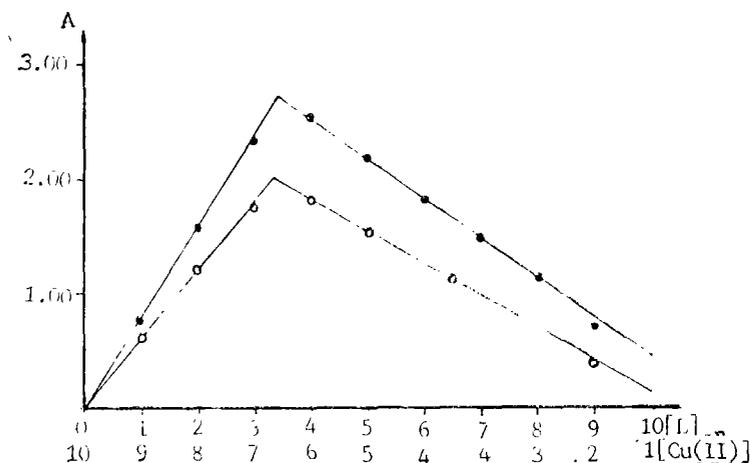


图1 配合物2a的Job's 曲线图

Fig.1 Job's diagram of coordination compound 2a

solvent: EtOH, λ = 460nm, t = 20°C

○—○—○ L = 1a C_L + C_{Cu} = 3.309 × 10⁻⁴M

●—●—● L = 6 C_L + C_{Cu} = 4.660 × 10⁻⁴M

4.5克, 产率90%, m.p. 213—215°C。元素分析(计算值: C, 64.61; H, 4.02; N, 8.41。实测值: C, 64.22; H, 3.99; N, 8.41)。 ν_{\max} = 3416, 3380 (-OH), 3080, 1606 (Ar), 1690 (-C=N), 1524, 1348 (-NO₂), 1217 (-O-R) cm^{-1} 。

四、双核配合物2a的合成

4.5克(9.0mmol)化合物6悬浮在150ml无水乙醇中, 加入50ml溶有4.0克 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液, 搅拌回流1小时, 乘热滤出墨绿色的双核配合物晶体2a, 得4.0克, 产率87.5%, 其性质见图1—图5。

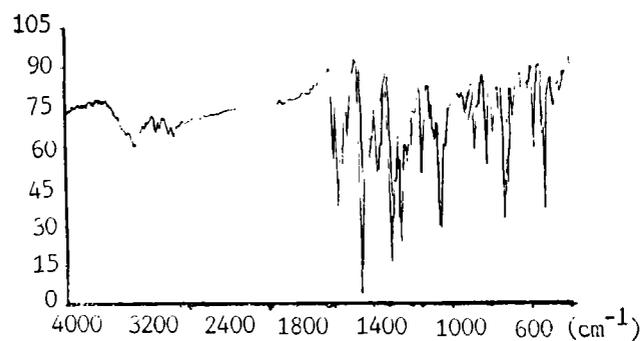


图2 配合物2a的红外光谱
Fig.2 IR spectra of coordination compound 2a

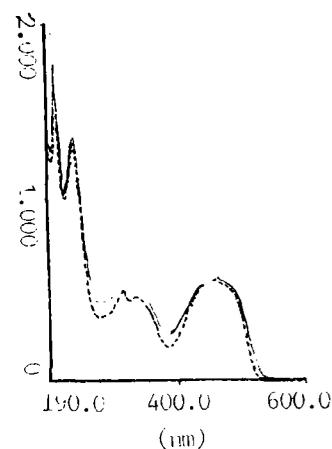


图3 配合物2a的紫外吸收光谱
Fig.3 UV absorption spectra of coordination compound 2a solvent, EtOH ——— L = 1a, - - - L = 6

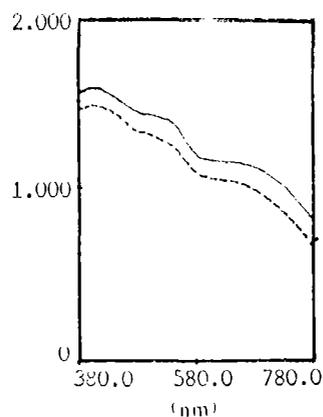


图4 配合物2a的紫外反射光谱
Fig.4 UV reflection spectra of coordination compound 2a
—— L = 1a, - - - L = 6

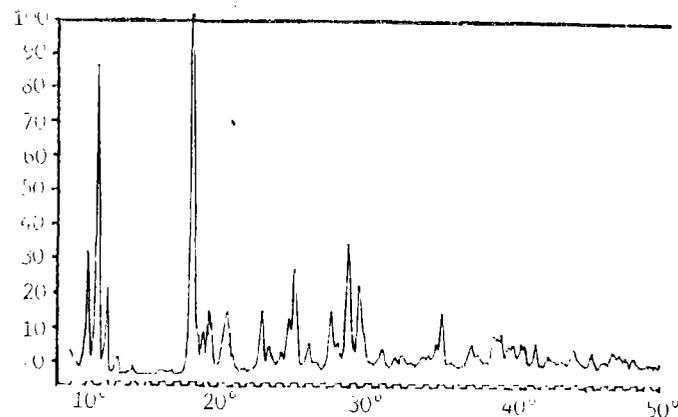


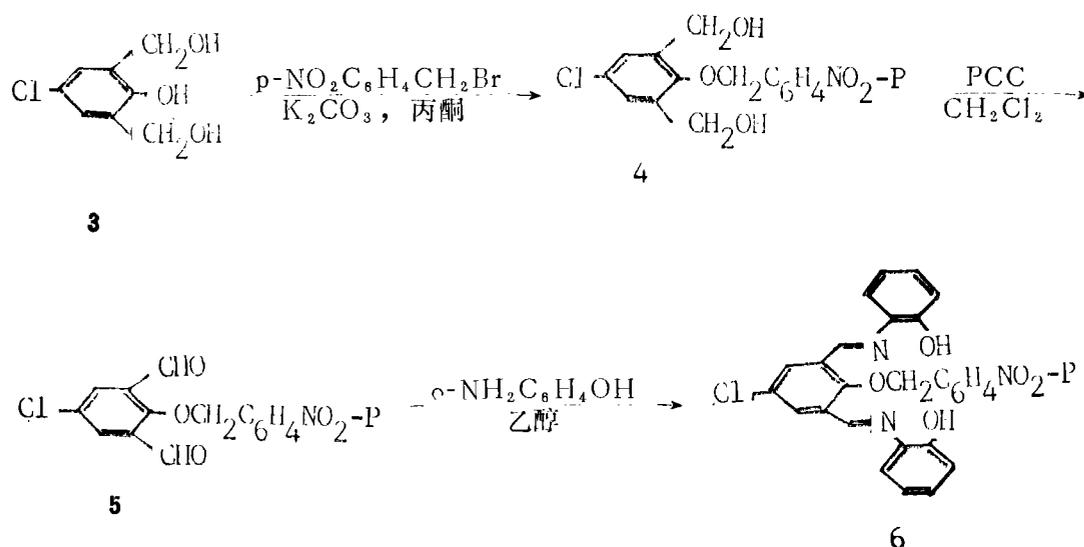
图5 配合物2a的粉末X-衍射图
Fig.5 X-ray diffraction spectra of coordination compound 2a

五、p-硝基苯醇的分离和鉴定

在合成双核配合物**2a**的反应中, 滤出配合物晶体后, 滤液用3克活性炭冷处理, 再减压蒸出约150ml乙醇, 然后加入100ml水, 乙醚提取(3×50ml), 合并提取液, 用50ml水洗涤醚层, 无水硫酸钠干燥, 蒸去溶剂得到一结晶固体, 从氯仿-石油醚(60~90°)中重结晶, 得到p-硝基苯醇的无色片状晶体1.2克, m.p. 92—93°C(文献值: 93°C)^[4]。ν_{max}: 3510(-OH), 3111, 3075, 1602(-Ar), 1509, 1336(-NO₂), 1450(-CH₂) cm⁻¹。δ_H = 4.83(2H, S, -CH₂-) 7.50~8.33(4H, q, -Ar) ppm。

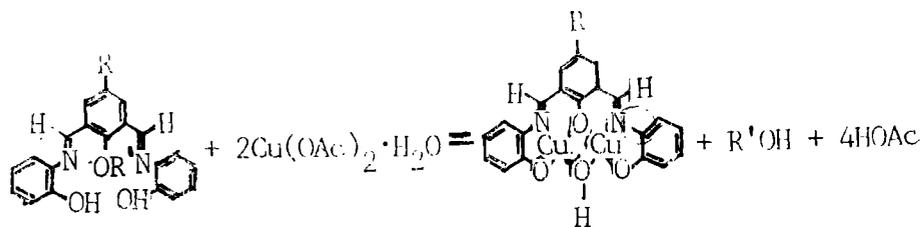
结果和讨论

为了使酚醚裂解后烷基部分生成的产物便于分离和鉴定, 由4-氯-2,6-(二羟甲基)苯酚(**3**)经一系列反应合成了双Schiff碱**6**。

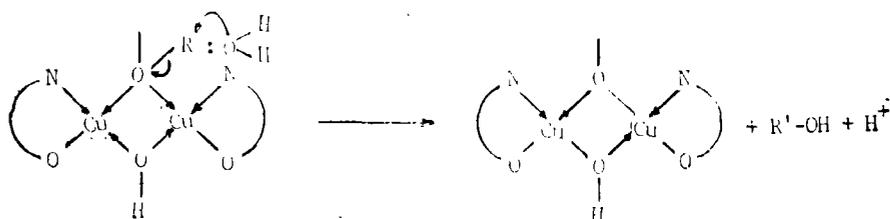


双Schiff碱**1a**和**6**在无水乙醇溶液中与水合醋酸铜(II)作用生成的配合物的 Job's 曲线图^[5](图1)说明两者均生成双核配合物。它们的红外光谱(图2), 紫外吸收光谱(图3), 紫外反射光谱(图4)和粉末X-衍射图(图5)都相同, 说明它们是同一配合物**2a**。

双Schiff碱**6**与醋酸铜(II)在无水乙醇中作用后, 从母液中分离出一结晶固体, 熔点93°C, 与p-硝基苯醇熔点相同, 红外光谱和核磁共振谱也证明与p-硝基苯醇结构相符合。因此确证配位作用的反应式应为:



配位 1 或 6 可能先与 Cu(Ⅰ) 离子配位, 醚氧原子上的未共电子对与 Cu(Ⅰ) 生成配位键, 使氧原子上的电子密度降低, O—R 键的极化程度增加, 这时醚氧原子处于不稳定的四配位状态。因此, 在水分子的进攻下 O—R 键极易断裂生成相应的醇, 同时氧原子恢复稳定的三配位结构。



参 考 文 献

- [1] 胡跃飞、胡宏纹, 高等学校化学学报, 7, 132-136 (1986)。
 [2] (a) Node, N., Nishide, K., Fuji, K. and Fujita, E., *J. Org. Chem.*, 45, 4275(1980).
 (b) Vickery, E.H., Pahler, L.F. and Eisenbraun, E.J., *J. Org. Chem.*, 44, 4444(1979).
 [3] (a) Job, P., *Ann. Chem.*, 9, 113(1928).
 (b) Vosshargh, W.C., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 437(1941).
 [4] Lane, C.F., et al., *J. Org. Chem.*, 39, 3052(1974).

CLEAVAGE OF PHENOLIC ETHER UNDER INFLUENCE OF Cu (Ⅰ) ION

Hu Yaofei Xu Hong Hu Hongwen*

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing)

The bis-Schiff base prepared from 4-chloro-2-(p-nitro-benzyloxy) isophthalaldehyde and o-aminophenol was treated with cupric acetate monohydrate in absolute alcohol. The ether linkage was cleaved under the influence of Cu(Ⅰ) ion and the products isolated were a copper(Ⅰ) binuclear complex and p-nitrobenzyl alcohol.

Keywords: cleavage phenolic ether bis-Schiff base copper(Ⅰ) binuclear coordination compound