

研究简报

烯丙基锂四氢呋喃配合物的合成

曹殿珍 李 毅 许有龙 曾广赋

那玉贤 李英华 刘国智

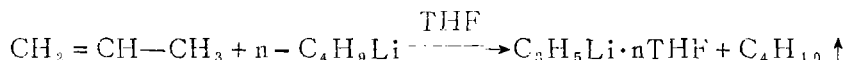
(中国科学院长春应用化学研究所)

在四氢呋喃存在下,将丙烯和丁基锂直接反应合成了未见文献报道的烯丙基锂四氢呋喃配合物。对产物组成进行了鉴定,并用红外光谱讨论了烯丙基的结构。对反应条件进行了较为详细的研究。

关键词: 烯丙基锂四氢呋喃配合物

烯丙基锂具有较高的反应活性,在有机合成中有广泛的应用。但烯丙基锂不能从相应的卤化物与金属锂反应直接制备,因该反应主要生成偶联产物⁽¹⁾。采用烯丙基苯基醚与金属锂反应,所得产物中含有难以分离的酚锂⁽²⁾。所以,一般通过含烯丙基锡化合物与苯基锂的交换反应来制备纯的烯丙基锂⁽³⁾,但烯丙基锡不是通用试剂。Akiyama曾报道以四甲基乙二胺为配位剂,将丙烯与丁基锂直接反应,得到了烯丙基锂的四甲基乙二胺配合物⁽⁴⁾。但由于四甲基乙二胺的存在使这种烯丙基锂的应用受到限制。Scerif⁽⁵⁾报道了在四氢呋喃存在下甲苯能与烷基锂反应生成苯基锂⁽⁵⁾,但由丙烯与烷基锂反应合成烯丙基锂却未见报道。

我们以四氢呋喃为配位剂将丙烯与丁基锂直接反应成功地合成了烯丙基锂四氢呋喃配合物:



在对产物进行分析鉴定的基础上考察了反应体系中各组分浓度变化对烯丙基锂收率的影响。

实 验 方 法

四氢呋喃、己烷等溶剂均经金属钠,二苯酮在氮气下回流处理,使用前蒸馏。丙烯纯度为聚合级。丁基锂己烷溶液无论是自制或Aldrich出品,使用前都需进行烷基锂的

分析。锂含量用原子吸收法测定。产物分解的气相产物用103型气相色谱仪(OV-101柱), JMS-D100型色-质联用仪测定。红外光谱在 Perkin-Elmer-577 红外分光光度计上测定。

烷基锂或烯丙基锂含量的分析^[6]:

将配制准确浓度的仲丁醇甲苯溶液(浓度 $\sim 1M$), 在氮气下慢慢滴入以联二吡啶为指示剂, THF 为溶剂的一定体积的烷基锂或烯丙基锂溶液中, 滴定终点由红棕变为亮黄。由消耗仲丁醇体积计算溶液中烷基锂或烯丙基锂含量。

烯丙基锂四氢呋喃配合物的制备:

将2.5ml丁基锂($[nBuLi] = 2.5M$, 1.62ml THF, 在氮气流下加入耐压的反应管内, 干冰冷却下通入丙烯1.2克 $[nBuLi:THF:C_3H_6 \text{ (摩尔比)} = 1:3:4.52]$ 。室温静置反应7天, 得分层的棕色油状物。把油状物上部的己烷溶液抽掉, 再用30mol己烷分三次洗涤油状物。在油状物中加THF并稀释至10ml, 用滴定法测得烯丙基锂浓度为0.5045M; 收率 $\sim 80\%$ 。

结果与讨论

一. 烯丙基锂四氢呋喃配合物的鉴定

将得到的黄棕油状物加水分解, 所得气体经色-质联用仪测定产物为丙烯和四氢呋喃, 如图1所示。图中没有发现丁烷峰存在, 说明经己烷数次洗涤已除去残留的丁基锂。在氮气下用仲丁醇定量滴定油状物THF溶液, 测得烯丙基锂含量与用原子吸收法测得的锂含量基本相等 $[C_3H_5Li/Li \text{ (摩尔比)} = 1:1.1]$ 。由此证实反应产物组成为 $C_3H_5Li \cdot nTHF$ 。

将油状产物在真空下脱除溶剂, 在 N_2 保护下涂于KBr盐板上测得其红外光谱如图2所示。

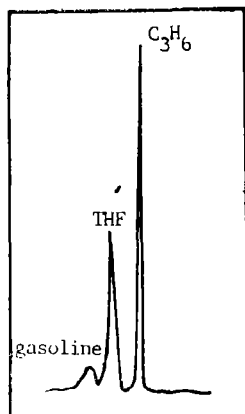


图1 烯丙基锂配合物的气相色谱
Fig. 1 Gas chromatography
of C_3H_5Li complex

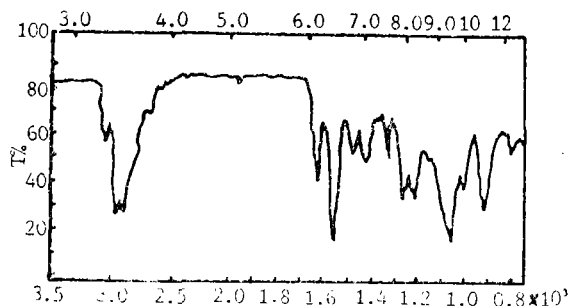
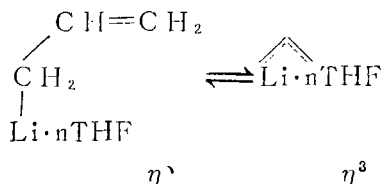


图2 烯丙基锂配合物的红外光谱
Fig. 2 IR of C_3H_5Li complex

1050 cm^{-1} 带是四氢呋喃的伸缩振动。其中1618($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1416(δ_{CH_2}), 1025(ω_{CH_2}), 997($\tau_{\text{CH}=\text{CH}_2}$), 和910($\omega_{\text{CH}=\text{CH}_2}$)是 η^1 烯丙基锂的特征。而1548($\nu_{\text{C}\cdots\text{C}\cdots\text{C}}$), 1463(δ_{CH_2})和1247(γ_{CH_2})是 η^3 烯丙基锂存在的证据^[7]。表明了配合物中存在着 η^1 与 η^3 的平衡:



二. 最佳反应条件

图3表明反应7天产物达到较高收率。丙烯与丁基锂摩尔比控制在4.5—5左右(见图4)。

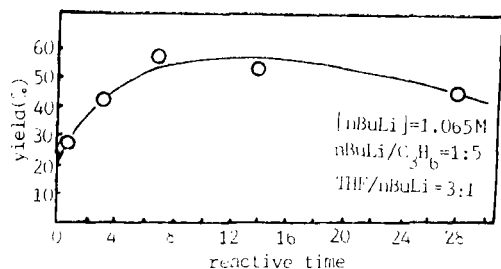


图3 反应时间对烯丙基锂收率的影响

Fig.3 Effect of reactive time
on yield of $\text{C}_3\text{H}_5\text{Li}$

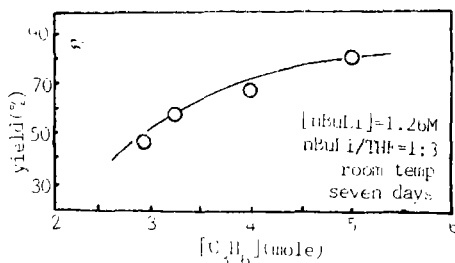


图4 丙烯/丁基锂(摩尔比)对收率的影响

Fig.4 Effect of $\text{C}_3\text{H}_6/n\text{-BuLi}$ (molar ratio)
on yield of $\text{C}_3\text{H}_5\text{Li}$

收率随丁基锂浓度增加而增加如图5所示。图6示出当THF/ $n\text{-BuLi}$ = 3:1时, 烯丙基锂收率较高。

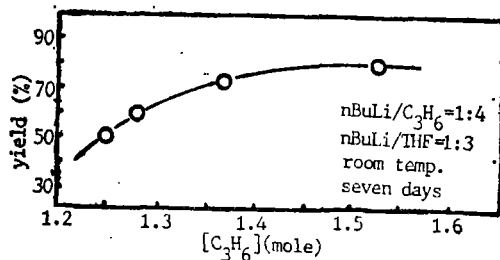


图5 丁基锂浓度对收率的影响

Fig.5 Effect of $n\text{-BuLi}$ (mole)
on yield of $\text{C}_3\text{H}_5\text{Li}$

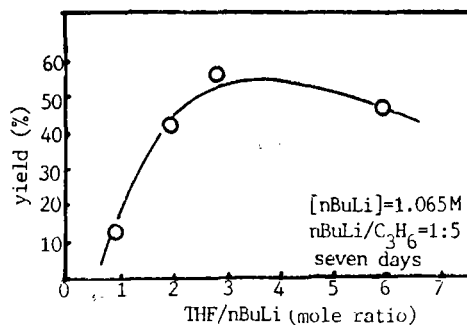


图6 四氢呋喃浓度对收率的影响

Fig.6 Effect of THF(mole)
on yield of $\text{C}_3\text{H}_5\text{Li}$

我们曾用合成的烯丙基锂四氢呋喃配合物做原料,制备出一系列轻稀土烯丙基配合物,取得了令人满意的结果^[8]。此法最大的优点是 C_3H_5Li 纯净,反应性强,烯丙基化反应后无须分离有机副产物,这对于合成对空气和水敏感的金属有机化合物是十分有利的。

参 考 文 献

- [1] Kawai, W., Tsutsumi, S., *J.Chem.Soc.Japan*, 81, 109, (1980).
- [2] Eisch, J.J., Jacobs, A.M., *J.Org.Chem.*, 28, 2145(1963).
- [3] Seyferth, D., Weiner, M.A., *J.Org.Chem.*, 24, 1395(1959).
- [4] Akiyama, S., Hooz, J., *Tetrahedron let.*, 42, 3115(1973).
- [5] Screttas, C.G., Estham, J.F., Kamienski, C.W., *Chimia*, 24(3), 109 (1970).
- [6] 韩广何, 范如霖等译, 有机制备化学手册(下), 173(1980).
- [7] Pasquier, S.B., *Spectrochim Acta*, 31A, 287(1975).
- [8] 李毅, 许有龙, 刘国智, 中国化学会第四届金属有机讨论会(摘要), B-010, B-011(1989).

PREPARATION OF ALLYL LITHIUM THF COMPLEX

Cao Dianzhen Li Yi Xu youlong Zeng Guangfu

Na Yuxian Li Yinghua Liu Guozhi

(Changchun institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

New allyl lithium THF complex was prepared conveniently by the reaction of propene with n-butyl lithium in the presence of tetrahydrofuran. The product was identified and its infrared absorption related to the structure of allyl group was discussed. The reaction conditions were studied in detail.

Keywords allyl lithium tetrahydrofuran complex