

# 在三乙酸锰引发下芳烃与 $\beta$ -二羰基化合物的反应

陈伟兴 席尚忠 胡宏纹

(南京大学化学系 南京)

在三乙酸锰和磷酸作用下,芳烃和乙酰乙酸乙酯反应,生成芳基乙酰乙酸乙酯和亚芳基二乙酰乙酸乙酯。反应是通过生成  $\text{CH}_3\text{COCHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  自由基进行的。丙二酸二乙酯和芳烃在三乙酸锰和磷酸作用下也能发生同样的反应。

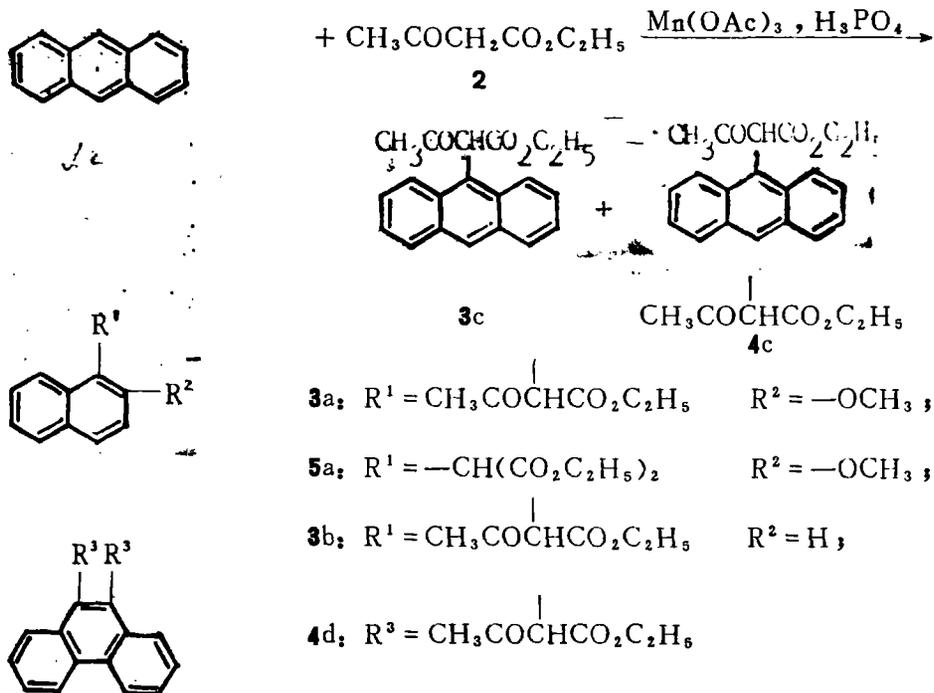
**关键词:** 三乙酸锰 稠环芳烃  $\beta$ -二羰基化合物

三乙酸锰是一个温和的氧化剂,可作为自由基引发剂,它能使含活泼氢的化合物,如醛酮或羧酸等形成自由基  $\cdot\text{CH}_2\text{COR}$  ( $\text{R}=\text{H}, \text{R}', \text{OH}$ )<sup>(1)</sup>。这些自由基能和烯烃发生自由基加成反应<sup>(2)</sup>,和芳烃发生取代反应。 $\beta$ -二羰基化合物在三乙酸锰作用下也能产生相应的自由基  $\text{R}^1\text{COCHCOR}^2$ <sup>(3)</sup>。

$\beta$ -二羰基化合物的芳基化反应较难进行。Cittero<sup>(4)</sup>用芳基重氮盐在铜-双戊二酮铜催化下和戊二酮反应,生成3-芳基戊二酮。Sugai<sup>(5)</sup>在碘化亚铜催化下,用卤代芳烃和戊二酮的钾盐作用,也得到3-芳基戊二酮。但生成的3-芳基戊二酮大部分在反应过程中裂解成芳基丙酮。而在三乙酸锰存在下由 $\beta$ -二羰基化合物生成的自由基可能与芳烃作用,生成 $\beta$ -二羰基化合物的芳基化产物。因此,我们对三乙酸锰引起的 $\beta$ -二羰基化合物的芳基化反应进行了探索。

## 结果和讨论

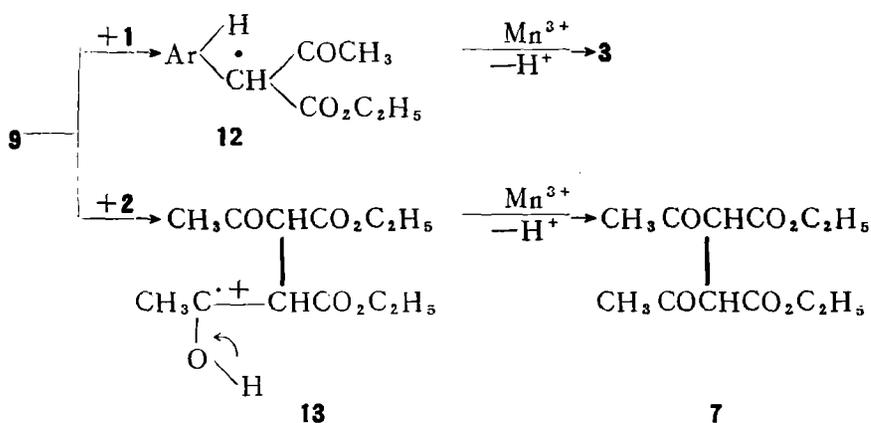
在三乙酸锰作用下,稠环芳烃(1)与乙酰乙酸乙酯(2)在乙酸中反应,生成2-芳基乙酰乙酸乙酯(3)和(或)芳环上有两个2-乙酰乙酸乙酯基的化合物(4)。如 $\beta$ -萘甲醚(1a)与2在三乙酸锰作用下生成3a。在大多数情况下,加入少量磷酸,有利于反应,如萘(1b)与2反应生成3b。而蒽(1c)除生成3c外,还生成二取代产物4c(见方程式)。菲(1d)只生成4d。



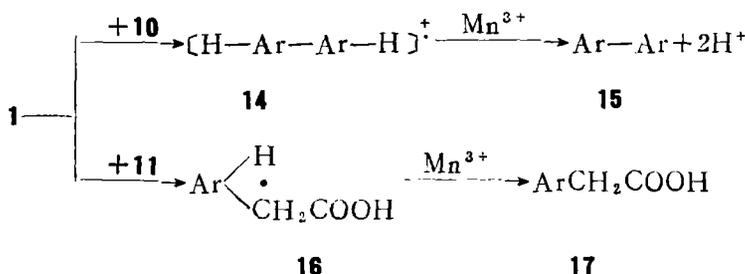
丙二酸二乙酯和  $\beta$ -萘甲醚(1a)在三乙酸锰和磷酸作用下也得到相应的取代产物 1-(2-甲氧基萘基)丙二酸二乙酯(5a)。

反应的进程可由反应液的颜色变化看出。棕色的三乙酸锰在反应完成时变成近白色的二乙酸锰沉淀。三乙酸锰是限制试剂, 1和2过量。如1、2和三乙酸锰按等摩尔量进行反应, 产率明显降低, 有时甚至不能得到产物。反应所使用的三乙酸锰含有二个结晶水, 但这二个结晶水对反应几乎没有什么影响, 如在反应体系中加入乙醇来吸水, 产率反而降低。因为乙醇在此反应条件下易被氧化而生成其他付产物<sup>(9)</sup>。反应一般在 60°C 进行, 二小时左右完成。降低温度, 反应速度减慢, 当温度超过 60°C, 反应液迅速褪色, 但对产率没有影响。

反应体系中一般要加入少量磷酸, 否则 3c、4c、4d 的产率很低, 而且得不到 3b、5a。但 3a 的产率在加磷酸时反而减少。 $\alpha$ -萘甲醚和 2 反应, 不加磷酸没有芳基化产物 3 和 4 生成, 加入磷酸后, 则生成 4,4'-二甲氧基-1,1'-联萘(6), 说明萘芳在此反应条件下会发生偶联。2 在加入磷酸不加入芳烃的条件下, 与三乙酸锰作用, 也发生偶联, 生成 2,3-二乙酰基丁二酸二乙酯(7)。二氢萘在上述条件下, 生成 5-二氢萘乙酸(8)。上述结果说明同时存在着几个竞争反应。在三乙酸锰作用下, 由乙酰乙酸乙酯(2)、芳烃(1)以及乙酸都可能产生自由基  $\text{CH}_3\text{COCHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  (9)  $\text{ArH}^{\cdot}$  (10) 和  $\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$  (11)。自由基 9 与 1 作用生成芳基化产物 3<sup>(1)</sup>, 与 2 则生成乙酰乙酸乙酯的自身偶联产物 7。



1与10作用, 生成芳烃自身偶联产物15<sup>(7)</sup>, 而与11作用, 则生成芳基乙酸<sup>(8)</sup>17。



由于同时存在着这些竞争反应, 致使某些 $\beta$ -二羰基化合物的芳基化产物产率降低。加入磷酸一方面有利于2的芳基化反应, 另一方面又使得芳烃(如 $\alpha$ -萘甲醚)容易通过自由基的生成发生偶联。

反应产物的元素分析数据及质谱的分子离子峰与其元素组成一致。乙酰乙酸乙酯的芳基化产物的<sup>1</sup>HNMR谱上高场处( $\delta \sim 1.5\text{ppm}$ )都有相当于三个氢的单峰( $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 而没有发现亚甲基信号, 说明产物芳基取代发生在2的2-位。在红外光谱上都没有羟基吸收峰, 但在<sup>1</sup>HNMR谱上低场处( $\delta \sim 13\text{ppm}$ )有一个活泼氢的信号, 经重水交换后消失, 说明产物在晶体状态时以酮式存在而在溶液中则以烯醇式存在。

3a的<sup>1</sup>HNMR谱呈现AB系统峰形:  $\delta = 7.90, 7.75, 7.34, 7.19\text{ppm}$ ,  $J = 9\text{Hz}$ , 为萘环3, 4-位上氢的偶合系统, 红外光谱上 $814\text{cm}^{-1}$ 为两个相邻氢,  $756\text{cm}^{-1}$ 为四个相邻氢的吸收<sup>(9)</sup>, 因此乙酰乙酸乙酯基的取代位置在3a的1-位上。同样, 5a的取代基的位置也是在萘环的1-位上。3b红外光谱上 $805\text{cm}^{-1}$ 为萘环上有三个相邻氢的特征吸收,  $770\text{cm}^{-1}$ 为四个相邻氢的特征吸收, 表明3b是1-位取代。3c的红外光谱上 $868$ 为单个芳氢,  $740\text{cm}^{-1}$ 为四个相邻芳氢的吸收, 因此取代位置应在萘的9-位。其<sup>13</sup>CNMR谱上则应有8种芳碳信号, 但我们只发现7种, 可能产生了信号的重叠。若取代位置不在9-位则芳碳信号将大为增加。4c的<sup>13</sup>CNMR谱上只有四种芳碳信号, 红外光谱上 $775\text{cm}^{-1}$ 为四个相邻氢的吸收, 表明其结构只可能是9, 10-二取代萘。4d的红外光谱上 $780\text{cm}^{-1}$ 为四个相邻氢的吸收, 因此4d为1, 2-取代菲。

另外, 戊二酮和乙酰乙酰胺及其 N-烷基衍生物在三乙酸锰存在下也都能与芳烃反应, 这些工作, 即将发表。

## 实验部分

红外光谱用170SX 富里埃红外光谱仪测定, KBr压片。核磁共振谱用 FX-60Q 和 JNM-PMX60SI 仪器测试, TMS为内标。质谱用 ZAB-HS 质谱分析仪测定。元素分析用240C元素分析仪测定, 熔点未经校正。Mn(OAc)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O按文献[8]制备。

1与2的反应: 在0.16mol 1、100ml 乙酸和 5.36g(0.02mol)Mn(OAc)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O中, 在氩气保护下加入 60ml(0.47mol)2 和5mlH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 在60℃下搅拌到反应液完全褪色为止, 稍冷后, 倒入800ml水中, 滤出固体用10%NaOH 溶液浸取, 过滤, 滤液用10%盐酸酸化, 滤出析出的固体。3c、4c用硅胶(160~200目)层析柱分开, 洗脱剂为石油醚/二氯甲烷 = 3/2(V/V)。

3a: 用95%乙醇重结晶, 得浅红色片状晶体0.98 g(34.2%), 若不加H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 则得3a1.50g(52.4%)。m.p.73~74℃。C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>; 计算值: C, 71.31; H, 6.34; 实测值: C, 70.90; H, 6.57。ν<sub>max</sub>: 1640、1610(COCHCO), 814、756(ArH)cm<sup>-1</sup>。δ<sub>H</sub>(CDCl<sub>3</sub>): 1.04(3H, t, CH<sub>3</sub>, J=7.2Hz), 1.66(3H, s, COCH<sub>3</sub>), 3.88(3H, s, OCH<sub>3</sub>), 4.10(2H, q, CH<sub>2</sub>, J=7.2 Hz)7.20~7.91(6H, m, ArH), 13.31(1H, s, =C—OH, 加D<sub>2</sub>O后消失)。δ<sub>C</sub>(CDCl<sub>3</sub>): 14.20, 19.48, 56.40, 60.29, 96.55, 113.47, 117.96, 123.28, 124.20, 126.19, 127.84, 128.98, 129.15, 133.97, 154.87, 172.53, 174.18 ppm。m/z: 286(M<sup>+</sup>)

3b: 95%乙醇重结晶, 得暗红色晶体60 mg(2.3%) m.p.60—62℃。C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>; 计算值: C, 74.98; H, 6.29; 实测值: C, 75.19; H, 6.30。ν<sub>max</sub>: 1660、1610(COCHCO), 805、770(ArH)cm<sup>-1</sup>。δ<sub>H</sub>(CCl<sub>4</sub>): 1.02(3H, t, CH<sub>3</sub>, J=7.2Hz), 1.73(3H, s, COCH<sub>3</sub>), 4.10(2H, q, CH<sub>2</sub>, J=7.2 Hz), 7.21~8.00(7H, m, ArH), 13.30(1H, s, =C—OH, 加D<sub>2</sub>O后消失)ppm。m/z: 256(M<sup>+</sup>)。

3c: 95%乙醇重结晶, 得粉红色针晶0.10 g(3.3%), m.p. 112—113℃。C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>; 计算值: C, 78.41; H, 5.92; 实测值: C, 78.05; H, 5.87。ν<sub>max</sub>: 1640、1605(COCHCO), 868、740(ArH)cm<sup>-1</sup>。δ<sub>H</sub>(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 0.54(3H, t, CH<sub>3</sub>, J=7.2Hz), 1.40(3H, s, COCH<sub>3</sub>), 3.73(2H, q, CH<sub>2</sub>, J=7.2Hz), 7.14~8.17(9H, m, ArH), 14.04(1H, s, =C—OH, 加D<sub>2</sub>O后消失)ppm。δ<sub>C</sub>(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 13.85, 19.39, 60.77, 98.71, 124.85, 125.59, 125.73, 127.09, 128.64, 131.36, 131.66, 172.77, 175.64 ppm。m/z: 306(M<sup>+</sup>)。

4c: 95%乙醇重结晶, 得白色针晶0.16 g(7.4%), m.p. 188~189℃。C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>; 计算值: C, 71.87; H, 6.03; 实测值: C, 71.74; H, 6.00。ν<sub>max</sub>: 1640、1605(COCHCO), 775(ArH)cm<sup>-1</sup>。δ<sub>H</sub>(CDCl<sub>3</sub>): 0.88(6H, t, 2CH<sub>3</sub>, J=7.2Hz), 1.58(6H, s, 2COCH<sub>3</sub>), 4.02(4H, q, 2CH<sub>2</sub>, J=7.2Hz), 7.33~8.07(8H, m, ArH), 13.38(2H, s, 2=C—OH, 加D<sub>2</sub>O后消失)ppm。δ<sub>C</sub>(CDCl<sub>3</sub>): 13.85, 19.59, 60.27,

98.71, 125.00, 125.78, 129.23, 130.78, 172.34, 174.77 ppm。  $m/z$ : 434( $M^+$ )。

**4d**: 95%乙醇重结晶, 得白色针晶0.32g(14.7%),  $m.p.$  190—192°C。  $C_{20}H_{26}O_6$ : 计算值: C, 71.87; H, 6.03; 实测值: C, 72.19; H, 6.01。  $\nu_{max}$ : 1640、1600 (COCHCO), 780(ArH) $cm^{-1}$ 。  $\delta_H(CDCl_3)$ : 0.90(6H, t, 2CH<sub>3</sub>, J=7.2 Hz), 1.77 (6H, s, 2COCH<sub>3</sub>), 4.18(4H, q, 2CH<sub>2</sub>, J=7.2 Hz), 7.46~8.30(8H, m, ArH), 13.76(2H, s, 2=C—OH, 加D<sub>2</sub>O后消失)ppm。  $m/z$ : 434( $M^+$ )。

**5a**的合成: 在25.3g(0.16mol)**1a**、100ml乙酸和5.36g(0.02mol)  $Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$ 中, 在氩气保护下加入30 ml(0.20 mol)丙二酸二乙酯, 在60°C下拌搅至溶液褪色后处理同上。用95%乙醇重结晶, 得白色晶体**5a** 60mg(1.9%),  $m.p.$  81—82°C。  $C_{18}H_{20}O_5$ : 计算值: C, 68.34; H, 6.37; 实测值: C, 68.07; H, 6.18。  $\nu_{max}$ : 1745; 1715; (2C=O), 815、740(ArH) $cm^{-1}$ 。  $\delta_H(CCl_4)$ : 1.25(6H, t, 2CH<sub>3</sub>, J=7.2 Hz), 3.93 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 4.17(4H, q, 2CH<sub>2</sub>, J=7.2 Hz), 5.38(1H, s, CH), 7.14~7.84(6H, m, ArH) ppm。  $m/z$ : 316( $m^+$ )。

**6**的合成: 在**1**与**2**反应的条件下, 用 $\alpha$ -萘甲醚代替 $\beta$ -萘甲醚进行反应, 反应液褪色后倒入水中, 即有固体析出。过滤, 用苯重结晶, 得白色晶体**6** 1.7g(54.1%)。  $m.p.$  255~256°C (文献值<sup>[10]</sup> 254—255°C)。  $\nu_{max}$ : 3067, 2956, 1587, 1373, 817, 765 $cm^{-1}$ 。  $m/z$ : 314( $M^+$ )。

**7**的合成: 在**1**与**2**反应条件下不加芳烃。待反应液褪色后倒入水中, 用2×80ml乙醚提取二次, 醚层用2×100ml水洗二次, 无水NaSO<sub>4</sub>干燥, 在减压下蒸去乙醚、乙酸和乙酰乙酸乙酯。将剩余物用乙醇洗涤, 过滤, 用石油醚(60—90°C)重结晶, 得白色针状晶体**7** 0.17g(6.6%)。  $m.p.$  88—89°C(文献值<sup>[11]</sup> 89°C)。  $\nu_{max}$ : 2998, 1725, 1360, 1290, 1255, 1180, 0120, 870  $cm^{-1}$ 。  $\delta_H(CDCl_3)$ : 1.29(6H, t, 2CH<sub>3</sub>, J=7.2 Hz), 2.49(6H, s, 2 COCH<sub>3</sub>), 4.30(4H, q, 2CH<sub>2</sub>, J=7.2 Hz), 4.62(2H, s, 2 CH) ppm。  $m/z$ : 258( $M^+$ )。

**8**的合成: 同**1**与**2**的反应。用95%乙醇重结晶, 得白色针晶**8** 0.10g(4.7%),  $m.p.$  176—177°C(文献值<sup>[12]</sup>: 174°C)。  $C_{14}H_{12}O_2$ : 计算值: C, 79.23; H, 5.70; 实测值: C, 79.05; H, 5.68。  $\nu_{max}$ : 3050, 2920, 1695, 1375, 1268, 1237, 1180, 840, 770  $cm^{-1}$ 。  $\delta_H(CDCl_3)$ : 3.50(4H, s, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—), 4.14(2H, s, CH<sub>2</sub>COO), 7.58~7.90(5H, m, ArH)ppm。  $m/z$ : 212( $M^+$ )。

### 参 考 文 献

- [1] Vinogradov, M.G., Kovalev, I.P., Nikishin, G.I., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser.Khim.*, 1569(1981); Kurz, M.E., Baru, V., Nguyen, P-Nhi, *J.Org.Chem.*, 49, 1603(1984), 及在其中的文献。
- [2] Heiba, E.I., Dessau, R.M., Rodewald, P.G., *J.Am.Chem.Soc.*, 96, 7977(1974)。
- [3] Vinogradov, M.G., Dolinko, V.I., Nikishin, G.I., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser.Khim.*, 375(1984)。
- [4] Cittero, A., Ferrairo, F., *J.Chem.Research(S)*, 308(1983)。

- [5] Sugai, S., Ikawa, H., Okazaki, T., Akaboshi, S., Ikegami, S., *Chem. Lett.*, 597(1982).
- [6] Fristad, W.E., Peterson, J.R., *J.Org.Chem.*, 50, 10(1985).
- [7] Nyberg, K., Wistrand, L.G., *Chem.Scr.*, 6, 236(1974).
- [8] Heiba, E.I., Dessau, R.M., Koell, W.J., *J.Am.Chem.Soc.*, 91, 138 (1969).
- [9] Rao, C.N.R., *Chemical Application of Infrared Spectroscopy*, Academic Press, New York, P.165(1963).
- [10] Rajagopalan, *J.Indian Chem.Soc.*, 17, 570(1940).
- [11] Airy, S.C., Martin, C., Sullivan, J.M., *J.Org.Chem.*, 44, 1891(1979).
- [12] Inamdar, A.R., Kulkarni, S.N., Nargund, K.S., *J.Indian Chem.Soc.*, 44, 398(1967).

## MANGANESE(III) ACETATE INITIATED REACTION OF AROMATIC HYDROCARBONS WITH $\beta$ -DICARBONYL COMPOUNDS

Chen Weixing Xi Shangzhong Hu Hongwen

(*Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing*)

In the presence of  $Mn(OAc)_3$  and  $H_3PO_4$  treatment of aromatic hydrocarbons with acetoacetate produces ethyl arylacetoacetates and diethyl arylidenediacetoacetates by the way of homolytic substitution involving the  $CH_3CO\dot{C}HCO_2C_2H_5$  radical. The reaction of malonic ester with aromatics can also be carried out by above reagents.

**Keywords** manganese(III) acetate aromatic hydrocarbon  $\beta$ -dicarbonyl compound