

羧酸铜催化反应的研究

I. 羧酸铜催化醛肟转变为腈

张 正 金国新 陈汉文 邱玉珠

(南京大学化学系)

本文报道了在多种羧酸铜催化下, 醛肟在含有氰基的溶剂中(如 CH_3CN 、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 等), 均可脱水转变成相应的腈。反应条件温和, 产率较高。具有不同空间和电性效应取代基的羧酸铜对反应的产率影响不大。实验中还发现溶剂乙腈参与了上述反应。

关键词: 均相催化 醛肟 羧酸铜 腈 反应机理

近年, 在有机合成反应中使用无机或有机金属化合物、配合物作试剂或催化剂的研究十分活跃, 而铜的化合物在有机合成反应中的均相催化作用, 尤其受到重视^[1-3]。但文献上有关使用羧酸铜作试剂或催化剂的反应研究并不多^[4-6]。

1983年, Attanasi 等^[6]报道醛肟在醋酸铜催化下, 于乙腈中加热可转变为相应的腈, 产率较高。而用氯化铜或硫酸铜代替醋酸铜则不行, 由于此反应是在近中性的条件下进行, 比较温和, 而且不需要用特殊试剂, 因此, 在合成上是有价值的。但是, 反应机理如何? 除醋酸铜外, 其他醋酸盐或羧酸铜能否催化此反应; 反应中是否一定要用乙腈作溶剂, 文中并未叙及。我们研究了 this 反应, 发现采用不同含有氰基的溶剂, 在各种羧酸铜催化下, 均可进行此反应。

实 验

一、仪器和试剂

红外光谱测定采用岛津IR-408型光谱仪, 溴化钾压片。

羧酸铜可参照文献^[13-15]的方法制备。通常是在水溶液中, 使羧酸与等摩尔的氢氧化钠反应制成羧酸钠盐, 再与硫酸铜反应, 然后过滤、洗涤, 置放干燥器中。

熔点未经校正。

二、合 成

1. 对-氯苯甲腈

本文于1987年7月2日收到。1988年6月24日收到修改稿。

在反应瓶中,依次加入对-氯苯甲醛肟1.55克(10毫摩尔),2-乙氧基乙酸铜0.27克(1毫摩尔)和30毫升乙腈。在搅拌下回流反应90分钟。回收乙腈。加水后用乙醚提取,提取液用5%硫酸洗涤(20毫升 $\times$ 2),再用水洗至中性。经无水硫酸钠干燥,蒸去乙醚,得固体。用乙醇/水重结晶,得无色针状晶体1.2克(87%),熔点91~93℃。

按类似步骤合成了表1中的化合物。

2. 吡啶-3-腈

在反应瓶中,依次加入吡啶-3-醛肟1.60克(10毫摩尔)、醋酸铜0.20克(1毫摩尔)和3-甲氧基丙腈20毫升,在80℃搅拌下,反应2小时。减压蒸馏回收溶剂,残物为固体,用乙醇/水重结晶,得玫瑰色晶体1.32克(93%),熔点178—9℃。

按类似方法合成了表2中的化合物。

3. 对-氯苯甲腈(醋酸铜催化,乙腈/水作溶剂)

在反应瓶中,加入对-氯苯甲醛肟1.55克(10毫摩尔)、醋酸铜0.20克(1毫摩尔)、乙腈10毫升、水10毫升。在搅拌下回流反应2.5小时。减压蒸出溶剂。加水后用乙醚(50毫升 $\times$ 2)提取,提取液用5%硫酸洗涤(20毫升 $\times$ 2),再用水洗至中性。蒸去乙醚,残物用乙醇/水重结晶,得无色针状晶体1.1克(80%),熔点91~3℃。

结果和讨论

一、各种羧酸铜的催化性能

实验表明除醋酸铜外,由甲酸、丙酸、三甲基乙酸、2-乙氧基乙酸、三氟乙酸、丁烯酸、苯乙酸、苯甲酸等不同结构类型的羧酸制成的铜盐,在乙腈中都能起同样的催化作用,使醛肟转变为腈,对产率的影响不大,实验结果见表1。但用草酸铜、丁二酸铜、羟乙酸铜以及醋酸锰、醋酸镍代替醋酸铜,则不起反应。

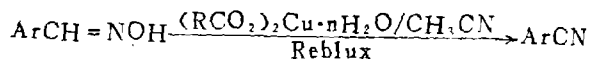
二、溶 剂

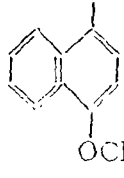
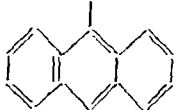
我们研究了在多种溶剂中羧酸铜催化醛肟转变为腈的反应,发现除乙腈外,其他含有氰基的化合物,如丙烯腈、3-甲氧基丙腈、3-乙氧基丙腈和3-(二甲氨基)丙腈均可使用,而在醇、醚、烃等溶剂中反应则不能生成预期的产物。表2列举了在3-甲氧基丙腈中醋酸铜、苯乙酸铜催化醛肟转变为腈的实验结果。

由于在对-氯苯甲腈肟/乙腈/醋酸铜体系反应后的溶液中,可检出乙酰胺,而在相同的反应条件下,如不加入醛肟,则无乙酰胺生成。在乙腈中加入醋酸铜和水进行回流,反应液中也检测不出乙酰胺。推测用作溶剂的腈类化合物在肟的去水过程中参与了反应,而作为水的接受剂。此外,醛肟转变为腈的反应在含水溶剂中仍可顺利进行。这方面的反应机理有待进一步探讨。

表 1 各种羧酸铜催化醛肟转变为腈的结果

Table 1 Results of the Conversion of Aldoximes into the Corresponding Nitriles Catalyzed by Varied Cupric Carboxylates



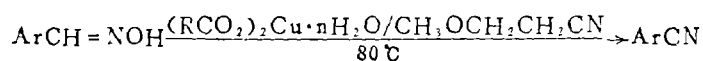
No	Ar	catalyst	reaction time (min)	yield (%)	m. p. (°C)		IR (cm ⁻¹)
					exptl. value	literature value	
1	4-ClC ₆ H ₄ -	A	80	84	92~94	94~96[10]	**2250, 1600
		B	90	84	93~94		2250, 1600
		C	90	87	91~93		2250, 1600
		D	90	87	91~93		2250, 1600
		E	120	80	91~93		2250, 1600
		F	120	84	92~93		2250, 1600
		G	120	95	92~94		2245, 1595
2	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ -	A	60	90	61~62	61~62[10]	**2210, 1610
		B	90	90	61~62		2210, 1605
		C	60	87	59~61		2210, 1610
		D	90	68	59~61		2210, 1610
3	2,5-Br ₂ C ₆ H ₃ -	C	90	88	136~138	[10] 132~134	2232
		E	120	75	132		2240
		F	150	75	132		2240
		G	180	81	132		2240
4		A	90	87	99~101	[11] 100~102	**2230, 1580, 1110
		B	90	82	99~101		2230, 1580, 1110
		C	90	92	99~100		2230, 1580, 1110
		D	90	77	99~100		2230, 1580
		E	130	93	99~100		2230, 1580, 1110
		F	90	85	99~101		2230, 1580, 1110
		G	120	93	99~100		2230, 1580, 1110
5		A	90	94	172~174	[12] 175~177	2230
		B	90	94	172~174		2230

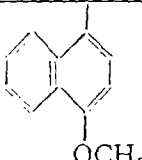
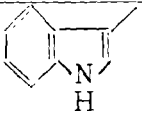
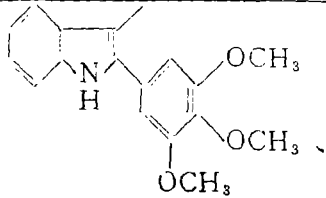
* catalyst A: (HCO₂)₂Cu·H₂OB: (CH₃CH₂CO₂)₂CuC: [(CH₃)₃CCO₂]₂Cu·H₂OD: (C₂H₅OCH₂CO₂)₂CuE: (CF₃CO₂)₂Cu·3H₂OF: (CH₃CH₂=CHCO₂)₂CuG: (C₆H₅CO₂)₂Cu

** in accordance with the sadtler standard spectra

表2 在其他溶剂中醛肟转变为腈的结果

Table 2 Results of the Conversion of Aldoximes into the Corresponding Nitriles in Other Solvent



No	Ar	catalyst	reaction time (min)	yield (%)	m. p. (°C)		IR (cm ⁻¹)
					exptl. value	literature value	
1	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ -	A	120	82	73~75	75.6 ⁽³⁾	***2200, 1600
		B	120	82	73~75		
2	4-NO ₂ C ₆ H ₄ -	A	360	84	149~150	149 ⁽³⁾	***2240, 1600
		B	300	85	148~149		
3	4-ClC ₆ H ₄ -	A	240	58	92~94	94~96 ⁽³⁾	***2220, 1590
		B	120	58	92~94		
4	2,5-Br ₂ C ₆ H ₃ -	A	180	81	132~133	132 ⁽³⁾	2220, 1450
		B	180	88	132~133		
5	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ -	A	90	90	67~68	67~68 ⁽³⁾	***2220, 1600
		B	120	86	67~68		
6		A	90	96	100~102	100~102 ⁽⁴⁾	***2200, 1580
		B	120	96	100~101		
7		A	120	93	178~179	178 ⁽³⁾	3270, 2240, 1585
		B	120	92	179~180		
8**		A	150	86	171~172		3250, 2220*, 1590
		B	150	88	171~172		

* catalyst A: (CH₃CO₂)₂Cu·H₂OB: (C₆H₅CH₂CO₂)₂Cu·H₂O

** experimental value of elemental analysis in accordance with calculated value

*** in accordance with the sadtler standard spectra

参 考 文 献

- [1] Posner, G.H., *Organic Reaction*, 19, 1(1972); 22, 253(1975).
- [2] Findley, J., *Tetrahedron*, 40(9), 1433(1984).
- [3] Бадалян, Ш.О., Восканян, М.Г., Уосянян, Ж.А., *Усп.Хим.*, 50, 2049(1981).
- [4] McCrae, W., *Tetrahedron*, 20, 1773(1964).
- [5] Heining, S.A., *J.Org.Chem.*, 22, 1213(1957).
- [6] Ogibin, Y.N., *Synthesis*, 889(1974).
- [7] Coda, A.C., *Gazz.Chim.Ital.*, 114(9-10), 417(1984).
- [8] Dockner, T., Frank, A., *Ger. offen*, 3,236,598(1984).
- [9] Attanasi, O., et al., *Synthesis*, 741(1983).
- [10] Pollock, J.R.A., sterens, R., *Dictionary of Organic Compounds*, 4th. Ed.(1965).
- [11] Sadtler Research Laboratories, Sadtler Standard spectra.
- [12] Vowinkel, E., Bartel, J., *Chem.Ber.*, 107(4), 1221(1974).
- [13] Graddon, D.P., *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 17, 222(1961).
- [14] Martin, R.L., Waterman, H., *J.Chem.Soc.*, 1359(1959).
- [15] Martin R.L., Waterman, H., *J.Chem.Soc.*, 2545(1957).

STUDIES ON CATALYTIC REACTION WITH CUPRIC CARBOXYLATE

I. CONVERSION OF ALDOXIMES INTO CORRESPONDING NITRILES CATALYZED BY CUPRIC CARBOXYLATES

Zhang Zheng Jin Guoxin Chen Hanwen Qiu Zuzhu

(Department of Chemistry, Nanjing University)

This paper reports the conversion of aldoximes into the corresponding nitriles catalyzed by varied cupric carboxylate $[(RCO_2)_2Cu \cdot nH_2O]$ in different solvents, such as CH_3CN , $CH_3OCH_2CH_2CN$, and the R : H , CH_3 , CH_3CH_2 , $(CH_3)_3C$, $CH_3CH_2OCH_2$, F_3C , $CH_3CH=CH$, $C_6H_5CH_2$, C_6H_5 . The reaction conditions are mild and yields of the nitriles are generally good to excellent. The reaction mechanism is to be discussed further.

Keywords homogeneous catalysis aldoximes cupric carboxylate
 nitrile reaction mechanism