

§ 研究简报 §
§ §

四氯化钛存在下芳香环氧化合物与 β -萘酚的反应

江建平 傅和亮 尚芸 沈文斌 陈伟兴

(南京大学化学系, 南京 210008)

在四氯化钛存在下, 芳香环氧化合物和 β -萘酚发生反应, 生成萘并二氢呋喃和 1-芳乙烯基萘酚-2.

关键词: 四氯化钛 芳香环氧化合物 β -萘酚

环氧化合物在 Lewis 酸催化下可以发生不同类型的反应, 它可以开环生成 β -取代醇, 与芳烃发生 Friedel-Crafts 反应^[1-2], 也可以起聚合反应. Guss^[3] 等曾报道芳香环氧化合物与 β -萘酚在对甲苯磺酸催化下反应, 生成芳基取代的萘并二氢呋喃.

四氯化钛作为 Lewis 酸, 可以引起环氧化合物的不同类型反应, 我们对其在有机合成中的应用进行了研究, 发现它可以引起烷基取代环氧乙烷类化合物的四氢呋喃的简单开环反应, 生成 β -(δ -氯丁氧基) 烷醇^[4], 而芳香环氧化合物和 β -萘酚在四氯化钛存在下反应, 生成芳基取代的萘并二氢呋喃和 1-芳乙烯基萘酚-2 等, 因此我们对此反应进行了研究.

实 验 部 分

熔点未经校正. IR 用 DS-408 型仪测定. KBr 压片. ^1H NMR 用 JNM-60S₁ 和 FX-90Q 型仪测试, TMS 为内标. 质谱用 ZAB-HS 仪测定. 元素分析用 240C 仪测定. 芳香环氧化物 1 按文献[5]制备.

1 与 2 的反应: 100mL 四颈瓶中, 加入 0.04mol 2, 50mL $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, 注入 6mL TiCl_4 , 加 0.04mol 1, 室温搅拌 3 小时, 回流 3 小时, 倒入冰水中, 氯仿提取, 干燥后浓缩, 柱层析.

3a: 95% 乙醇重结晶, 白色针晶 2.74g (27.8%). m.p. 92~4℃ (文献值^[3] 95~6℃). m/z: 246(M^+).

4a: 95% 乙醇重结晶, 白色针晶 1.25g (12.7%). m.p. 126~8℃. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}$ 计算值: C, 87.28; H, 5.73; 实测值 C, 87.58; H, 5.86. $\nu_{\max}$ 3450 cm^{-1} . $\delta_{\text{H}}(\text{CDCl}_3)$: 5.9(1H, s, OH, D_2O 消失), 7.1~8.3(13H, m)ppm. m/z: 246(M^+).

5a: 粘稠液体 2.00g (31.8%). b.p. 102~6℃ / 1.0mm (文献值^[6] 98℃ / 1.2mm). m/z: 156(M^+).

本文于1990年6月4日收到.

国家自然科学基金资助项目.

3b: 白色针晶 2.46g (23.7%)。m.p. 94~5℃。C₁₉H₁₆O: C, 87.67; H, 6.20; 实测 C, 87.66; H, 6.44。m/z: 260 (M⁺)。

3c: 白色针晶 3.22g (29.2%)。m.p. 108~10℃ (文献值^[7] 104~6℃)。m/z: 276 (M⁺)。

3d: 白色针晶 1.72g (15.4%)。m.p. 94~6℃ (文献值^[7] 94~6℃)。m/z: 280 (M⁺)。

4d: 白色晶体 1.76g (15.7%)。m.p. 83~5℃。v_{max}: 3450 (OH) cm⁻¹。m/z: 280 (M⁺)。

5d: 粘稠液体 2.20g (29.0%)。b.p. 110~4℃ / 1.0mm (文献值^[6] 107℃ / 0.8mm)。m/z: 190 (M⁺)。

3e: 白色晶体 2.31g (17.8%)。m.p. 127~9℃。C₁₈H₁₃BrO: C, 64.24; H, 4.26; 实测 C, 63.92; H, 4.14。m/z: 324 (M⁺)。

3f: 白色针晶 3.31g (23.4%)。m.p. 144~5℃。C₁₉H₁₃BrO₂: C, 66.48; H, 4.03; 实测 C, 66.54; H, 3.90。

3g: 白色晶体 2.48g (17.2%)。m.p. 118~20℃。C₁₈H₁₂BrClO: C, 60.11; H, 3.36; 实测 C, 59.85; H, 3.25。

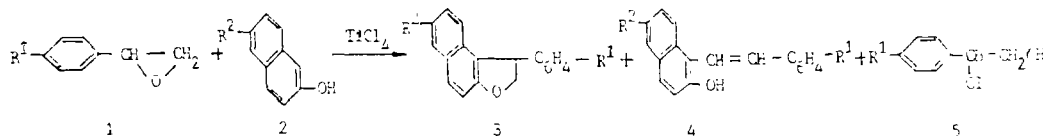
7a: 浅黄色晶体 1.42g (13.4%)。m.p. 146~8℃。v_{max} 3310 (OH) cm⁻¹。m/z: 262 (M⁺)。

8a: 白色针晶 1.41g (19.3%)。m.p. 179~81℃。C₂₆H₂₀O₂: C, 85.68; H, 5.53; 实测 C, 85.34; H, 5.51。

8c: 白色针晶 2.23g (26.3%)。m.p. 197~9℃。C₂₈H₂₄O₄: C, 79.23; H, 5.70; 实测 C, 79.47; H, 5.69。

结果与讨论

在四氯化钛存在下, 芳香环氧化合物(1)与 β -萘酚(2)反应, 生成芳基取代的萘并二氢呋喃(3), 1-芳乙烯基萘酚-2(4)和 β -氯代芳乙醇(5)。



a: R¹, R² = H, H; b: R¹ = CH₃, R² = H; c: R¹ = OCH₃, R² = H; d: R¹ = Cl, R² = H;

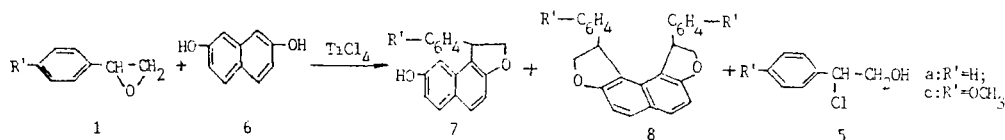
e: R¹ = H, R² = Br; f: R¹ = OCH₃, R² = Br; g: R¹ = Cl, R² = Br.

由于在 Lewis 酸作用下, 环氧化合物容易聚合, 故反应产率较低。1b, 1c 与 2 反应时得到更多的是聚合物, 只分离得到 3b, 3c 及 3f, 这可能是因为 1b, 1c 比 1a, 1b 活性高, 在四氯化钛作用下更容易起聚合反应。

根据质谱和元素分析知, 化合物 4a 分子式为 C₁₈H₁₄O, 红外光谱中有羟基吸收, 其氢谱中没有低于 δ ppm 6.0 的质子吸收, 由不饱和度 ($\Omega = 12$) 知, 除芳环外还应有一个烯键, 为确定该烯烃的取代类型, 我们做了该化合物的 INEPT / COM 谱 (INEPT: Insensitive Nuclei Enhancement by Polarization Transfer), PREDL = 3 / 4J, 结果发现没有 CH₂ 类型的碳存在, 故为 1, 2-二取代乙烯型。

2,7-萘二酚(6)和化合物 1 在四氯化钛作用下也得到相应的产物。如 1:6 为 1:1 摩尔比反应

时, 得到萘并二氢呋喃 7 外, 还得到 1, 10-二芳基-1, 2, 9, 10-四氢萘并[2,1-b;7,8-b']二呋喃 8; 以 1:6 为 2:1 摩尔比时, 只得到 8。



参 考 文 献

- [1] Rosowsky, A., *Heterocyclic Compounds with Three and Four Membered Rings, Part I*, p432, Wiley Interscience, New York, 1964.
- [2] Inoue, M., Bugit, T., Ichikawa, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 174(1978).
- [3] Guss, C.O., Williams, H.R., Jules, L.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1257(1951).
- [4] 傅和亮、江建平、陈伟兴, *南京大学学报*, **27**, 75(1991).
- [5] Mosset, P., Gree, R., *Synth. Commun.*, **15**, 749(1985).
- [6] Knipe, A.C., *J. Chem. Soc. Perkin I*, 589(1973).
- [7] Guss, C.O., Lerner, R.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1236(1956).

REACTION OF AROMATIC EPOXIDES WITH β -NAPHTHOL CATALYZED BY TITANIUM CHLORIDE

Jiang Jianping Fu Heliang Shang Yun Shen Wenbing Chen Weixing
(Chemistry Department, Nanjing University, Nanjing 210008)

In the presence of TiCl_4 reaction of phenyl-oxirane and its *p*-substituted derivatives with β -naphthol gave 1-aryl-1,2-dihydro-naphtho(2,1-b)furans and 1-(2-aryl)ethenyl-2-naphthalenols produced in some instances. Use of 2,7-naphthalendiols instead of 2-naphthol results in tetrahydro-naphtho(2,1-b:7,8-b')difurans formation.

Keywords: tetrachloride titanium aromatic oxirane β -naphthol