

苯基三卤甲基汞与四苯基环戊二烯酮的反应特征及脱氧产物的晶体结构

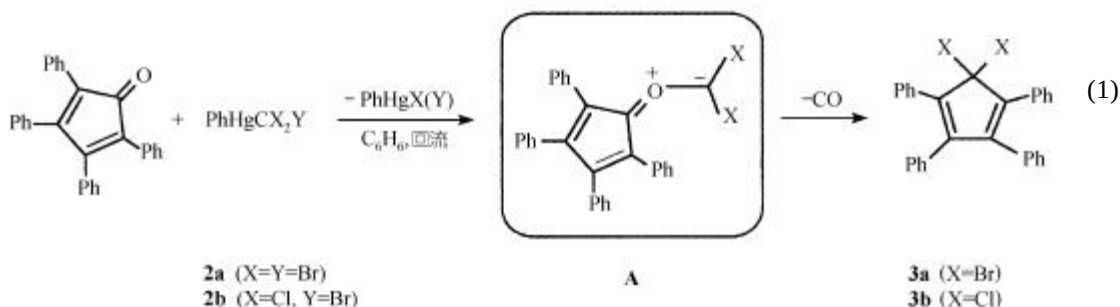
谷文祥^{①②} 王洪星^① 还振威^① 程津培^{①*}

(^①南开大学化学系, 天津 300071; ^②华南农业大学理学院, 广州 510642. * 联系人, Email: jpcheng@nankai.edu.cn)

摘要 研究了苯基三卤甲基汞与四苯基环戊二烯酮(TPCP)脱氧反应的特征及其产物——偕二卤环戊二烯的晶体结构. X 射线单晶衍射分析表明, 二卤化物晶体的结构参数会随着卤原子半径的不同而有所变化. 同时还发现脱氧反应产物的产率也与卤原子的半径有关. 这些结果印证了此前曾提出的这类卡宾反应的机理, 即中间体羰基叶立德对反应不同竞争途径的选择主要取决于该中间体的特定结构.

关键词 晶体结构 反应机理 羰基叶立德 卡宾 四苯基环戊二烯酮

羰基叶立德是一类重要的有机反应活性中间体, 近年来由于其在理论上的重要意义和应用上的潜在价值而引起人们的广泛关注^[1~3]. 研究表明, 卤代卡宾与醛或酮的反应经历羰基叶立德中间体阶段. 在反应过程中, 羰基叶立德中间体可通过 3 个竞争途径分解生成最终产物: (1) 脱氧(以脱 CO 的形式); (2) 与第 2 个羰基进行 1,3-偶极环加成; (3) 发生分子内电环化^[4~7]. 人们发现^[4,7], 当卤代卡宾与醛反应时, 它们主要采取(1)和(2)途径((1) > (2)); 而与酮反应时, 由于空间位阻的影响, 使(1)和(2)两个途径受阻, 故反应以途径(3)为主进行. 其后, 本课题组提出的实验证据表明^[8~10], 当:CBR₂ 和:CCl₂ 的前体化合物与位阻相当大的四苯基环戊二烯酮(TPCP)反应时, 采取的途径竟是(1)而不是(3). 对这一看似“反常”的结果, 我们提出了这样的解释: 即在所形成的羰基叶立德 A 中, 具有潜芳香性的四苯基环戊二烯会通过共振产生部分负电荷, 其与同一作用下在二卤亚甲基上产生的部分正电荷之间会有所谓“推-拉(push-pull)”效应, 这一效应使得 A 经重排脱去 CO, 进而使生成偕二卤化合物 3 成为 TPCP 反应的主途径((1)式). 本文将报道脱氧产物 3a, 3b 的 X 射线衍射晶体结构, 并讨论羰基叶立德的结构与其反应特征之间的关系, 以期进一步揭示有关羰基叶立德中间体反应的结构控制因素.



1 实验

(i) 试剂和仪器. 苯基三溴甲基汞和一溴二氯苯基甲基汞按照文献^[11]的方法制备. 四苯基环戊二烯酮购自 Aldrich 公司. 苯用 CaH₂ 干燥, 重蒸纯化备用. 熔点用 Yanaco 显微熔点测定仪(温度未经校正), 元素分析用 PE-2400 型元素分析仪, ¹H NMR 用 JEOLFX-90QNMR 核

磁共振仪, 质谱用 HP-5988A 质谱仪, 红外用 Nicolet-FX50X 型红外光谱仪, 晶体结构分析用 Enraf-Nonius CAD4-X 射线衍射仪测定. 所有玻璃器皿和注射器均经加热完全干燥, 冷却至室温后保存在氮气中备用.

(ii) 实验操作. 反应在配以反口橡胶塞 15 mL 两口瓶中进行, 反应体系通过冷凝管及多路活塞与量气瓶及气压计相连. 以苯作溶剂, 在 $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下反应 4 h 后, 将混合物过滤, 滤液做快速柱层析(苯: 石油醚 = 3: 2), 上述两个反应分别给出 3a 和 3b 为主要产物. 若以加入卡宾源的量为基准, 可测得二溴卡宾和二氯卡宾的反应中脱氧产物 CO 的产率分别为 50.9% 和 47.1%.

(iii) 3a 和 3b 晶体结构的测定. 从苯/乙醇溶液中培养出单晶. $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{Br}_2$ (3a) 为淡黄色透明晶体, $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{Cl}_2$ (3b) 为黄色透明晶体. 在 Enraf-Nonius CAD4-X 射线衍射仪上使用经过石墨单色化的 $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$) 射线作为入射辐射, 在 $2^\circ \leq \theta \leq 22^\circ$ 的范围内以 ω - 2θ 扫描方式, 室温 $((23 \pm 1)^\circ\text{C})$ 下收集晶体数据. 全部强度数据均经 L_p 因子校正及经验吸收校正, 晶体结构由直接法 (Multan 82) 解出, 对所有非氢原子坐标及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘修正, 其主要参数为 $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{Br}_2$: FW 528, $a = 0.862\ 1(5)\ \text{nm}$, $b = 1.189\ 3(6)\ \text{nm}$, $c = 2.245\ 9(4)\ \text{nm}$, $\beta = 93.07(2)^\circ$, $V = 2\ 299(3) \times 10^{-3}\ \text{nm}^3$, $Z = 4$, $D_x = 1.530\ \text{g/cm}^3$, P_2/n , $F(000) = 1\ 056$, $m = 35.04\ \text{cm}^{-1}$, $R = 0.059$, $R_w = 0.065$, $2\theta_{\text{max}} = 44^\circ$, $T = 298.15\ \text{K}$; $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{Cl}_2$: FW 438, $a = 0.858\ 3(2)\ \text{nm}$, $b = 1.156\ 2(3)\ \text{nm}$, $c = 2.256\ 5(5)\ \text{nm}$, $V = 2\ 239(2) \times 10^{-3}\ \text{nm}^3$, $Z = 4$, $D_x = 1.30\ \text{g/cm}^3$, P_2/n , $F(000) = 912$, $m = 3.02\ \text{cm}^{-1}$, $R = 0.061$, $R_w = 0.065$, $2\theta_{\text{max}} = 44^\circ$, $T = 298.15\ \text{K}$. 有关晶体结构见图 1 和 2.

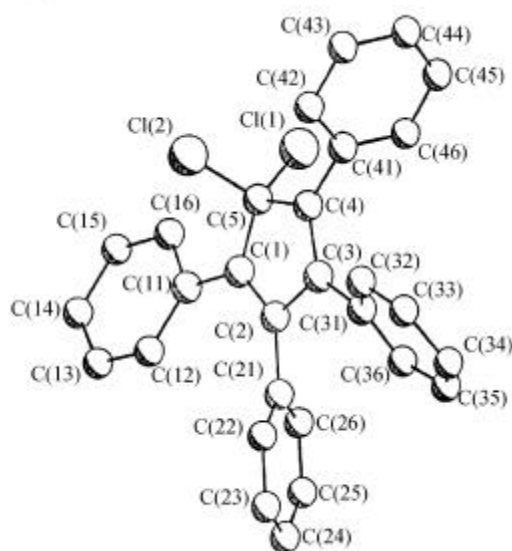
2 结果与讨论

2.1 晶体及分子结构

1,1-二溴和 1,1-二氯四苯基环戊二烯酮(3a, 3b)的立体结构和原子编号(氢除外)分别在图 1 和 2 中示出. 图中显示, 与中心五元环相连的 4 个苯环具有不同的二面角. 3b 中的 4 个二面角(从 C(11)起, 沿逆时针方向)依次为 153.46° , 61.05° , 45.71° 和 108.48° , 而 Cl-C-Cl 的夹角为 109.5° . 由于空间张力的影响, 中心环近似为一个平面, 若从垂直于中心五元环的方向看, 该分子呈叶轮状. 3a 与 3b 的结构相似, 但因溴原子的半径较大, 故空间斥力亦较大, 使得 Br-C-Br 有更大的键角(111.4°), 其晶体结构相应地略有变化. 具体参数见图注.

2.2 反应机理

由前期研究可知, 羰基化合物与二卤卡宾作用形成了羰基叶立德(A, 反应式(2)). 当其以 $0^\circ, 0^\circ$ 构象存在时, 若处于 endo 位置上的基团体积较大, 两者之间的空间排斥作用会使得叶立德产生扭曲的优势构象^[4~7]. 依此可知, 二卤卡宾与四苯基环戊二烯酮作用所生成的 A, 会因苯基与卤原子之间较大的 endo-endo 斥力, 使羰基叶立德采取 $0^\circ, 0^\circ$ 与 $0^\circ, 90^\circ$ 之间的某一构象. 此外, “推-拉”稳定效应也会对叶立德的构象有所影响^[5]. 如反应式(2)所示, 最初形成的平面羰基叶立德有两种共振结构(A, B). 其中共振式 B 有一定的稳定性, 但无论是 A 还是 B, endo-endo 排斥作用均会使其自动转变成扭曲构象的 C 以避免空间阻碍. 五元环芳构化所产生的拉电子效应和 CX_2 的推电子效应相结合, 形成了有利于生成 C 的“推-拉”稳定体系. C 的扭曲构象不利于 1, 3-环加成, 同时也抑制了分子间的电环化. 于是 C 重排为卡宾 D, 再失去 CO 而生成终产物 3, 即成为该反应最有利的途径.

图1 $C_{29}H_{20}Cl_2$ 分子立体图

键长(nm):

C(1)—C(11): 0.146(1), C(2)—C(21): 0.150(1),
C(3)—C(31): 0.147(2), C(4)—C(41): 0.145(2),
C(5)—Cl(1): 0.181 3(9), C(5)—Cl(2): 0.176 8(7)

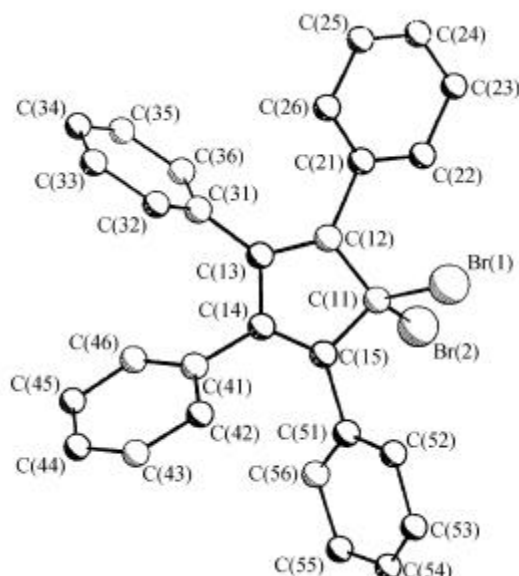
键角(°):

$\angle C(2)C(1)C(11)$: 128.9(7), $\angle C(5)C(1)C(11)$: 123.2(7),
 $\angle C(1)C(2)C(21)$: 128.9(7), $\angle C(3)C(2)C(21)$: 120.6(7),
 $\angle C(2)C(3)C(31)$: 125.5(7), $\angle C(4)C(3)C(31)$: 124.9(7),
 $\angle C(3)C(4)C(41)$: 129.8(7), $\angle C(5)C(4)C(41)$: 124.3(8)

五元环平面方程:

$$0.570(4)X + 0.815(3)Y - 0.102(5)Z - 0.44(8) = 0$$
原子到平面的距离($\times 10^{-1}$ nm):

C(1): $-0.006 2 \pm 0.009 0$, C(2): $-0.004 1 \pm 0.009 4$
C(3): $0.013 2 \pm 0.008 9$, C(4): $-0.016 3 \pm 0.009 4$
C(5): $0.013 4 \pm 0.008 2$
Cl(1): $1.549 0 \pm 0.002 6$, Cl(2): $-1.369 3 \pm 0.002 5$
C(11): $-0.151 0 \pm 0.009 7$, C(21): $0.084 9 \pm 0.009 9$
C(31): $-0.031 5 \pm 0.009 8$, C(41): $0.136 5 \pm 0.009 8$

图2 $C_{29}H_{20}Br_2$ 分子立体图

键长(nm):

C(12)—C(21): 0.154(1), C(13)—C(31): 0.150(1),
C(14)—C(41): 0.151(1), C(15)—C(51): 0.149(1),
C(11)—Br(1): 0.196(2), Cl(1)—Br(2): 0.191(2)

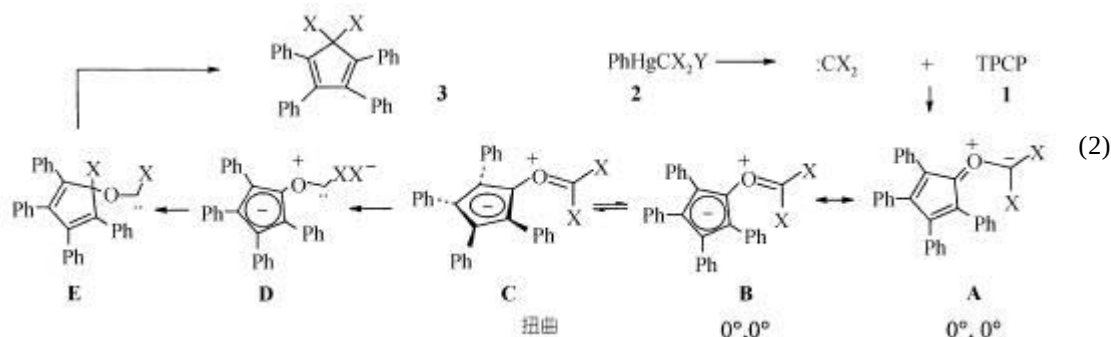
键角(°):

$\angle C(13)C(12)C(21)$: 130(1), $\angle C(14)C(13)C(31)$: 123(2),
 $\angle C(11)C(12)C(21)$: 120(1), $\angle C(12)C(13)C(31)$: 129(2),
 $\angle C(13)C(14)C(41)$: 123(2), $\angle C(15)C(14)C(41)$: 128(1),
 $\angle C(14)C(15)C(51)$: 128(1), $\angle C(11)C(15)C(51)$: 124(1)

五元环平面方程:

$$-0.573(7)X + 0.812(5)Y - 0.113(8)Z + 2.4(1) = 0$$
原子到平面的距离($\times 10^{-1}$ nm):

C(11): $-0.014 5 \pm 0.016 2$, C(12): $0.032 7 \pm 0.016 5$
C(13): $-0.036 9 \pm 0.015 4$, C(14): $0.025 7 \pm 0.015 9$
C(15): $-0.007 0 \pm 0.01$
Br(1): $1.626 6 \pm 0.002 0$, Br(2): $-1.563 9 \pm 0.002 0$
C(21): $0.174 2 \pm 0.016 6$, C(31): $-0.093 5 \pm 0.016 7$
C(41): $-0.020 8 \pm 0.016 1$, C(51): $-0.158 2 \pm 0.016 6$



以上两个卡宾反应, 产生 CO 的量远高于一般酮的反应, 这表明叶立德中间体的构象对反应途径有很大影响. CO 的产率随卤原子的不同有所差异, 这可能与羰基叶立德中 C—X 键

的键能有关。溴原子与氯原子比较, 原子半径较大, 因而二溴羰基叶立德会有更大的构型偏转; 而且 C—Br 键比 C—Cl 键的强度弱, 因而更倾向于按反应式(2)中的机理进行反应, 故其脱 CO 的产率高于后者, 即: CBr₂ 卡宾源的反应(50.9%) > :CCl₂ 卡宾源的反应(47.1%)。

致谢 作者对王如骥、王宏根老师在 X 射线晶体结构测定中所提供的帮助表示衷心感谢。本工作为国家自然科学基金资助项目(批准号: 29372056)。

参 考 文 献

- 1 Padwa A, Hornbuckle S F. Ylide formation from the reaction of carbenes and carbenoids with heteroatom lone pairs. *Chem Rev*, 1991, 91: 263
- 2 Hu C M, Qing F L, Shen C X. Transformation of carbonyl compounds into *gem*-difluoro compounds with dibromodifluoromethane/zinc reagent. *J Chem Soc, Perkin Trans I*, 1993, 335
- 3 Pan Y M, Huan Z W, Qu X S. The theoretical studies of the mechanism for the reaction between dihalocarbene and benzaldehyde ——The structures and reaction characteristics of the ylide. *Acta Chimica Sinica*, 1990, 48: 920~926
- 4 Martin C W, Lund P R, Rapp E, et al. Halogenated carbonyl ylide in the reactions of mercurial dihalocarbene precursors with substituted benzaldehydes. *J Org Chem*, 1978, 43(6): 1071~1076
- 5 Houk K N, Rondan N C, Santiago C, et al. Theoretical studies of the structures and reactions of substituted carbonyl ylide. *J Am Chem Soc*, 1980, 102(5): 1504~1512
- 6 Huan Z W, Pan Y M, Qu X S, et al. Studies on the aromatic dihalocarbonyl ylide and their deoxygenation. *Chem J Chinese Universities*, 1989, 5(1): 41
- 7 Huan Z W, Landgrebe J A, Peterson K. Dibromocarbonyl ylide deoxygenation of aldehydes and ketones by dibromocarbene. *J Org Chem*, 1983, 48(24): 4519~4523
- 8 Wang H X, Huan Z W, Zhang G J, et al. Recent development in understanding the reactions of dihalocarbenes with carbonyl compounds. *Chem J Chinese Universities*, 1996, 17(2): 241~245
- 9 Gu W X, Wang H X, Huan Z W, et al. Studies on mechanism of reaction of dichlorocarbene with tetraphenylcyclopentadienone. *Chem J Chinese Universities*, 1997, 18(2): 238~241
- 10 Wang H X, Gu W X, Zhang G J, et al. Revisiting the reactions of halocarbenes with tetraphenylcyclopentadienone. *J Chem Res*, 1999, 348~349
- 11 Fedorynsky M, Makosza M. Reactions of organic anions XLIV. Catalytic synthesis of phenyl (trihalo-methyl) mercury compounds in aqueous medium. *J Organomet Chem*, 1973, 51: 89~91

(2000-01-25 收稿, 2000-06-05 收修改稿)