

有机化学, 1985, 2, 144-146
ORGANIC CHEMISTRY

甲氧羰基亚甲基三苯基肿与邻羟基芳醛、酮的反应 ——5,6-苯并-2-吡喃酮的合成

黄 宪 陈振初 戴伟民^{*} 周 玲^{**} 施建强^{***}
(杭州大学化学系)

甲氧羰基亚甲基三苯基胂与邻羟基芳醛、酮的反应 ——5,6-苯并-2-吡喃酮的合成

黄 宪 陈振初 戴伟民* 周 玲** 施建强***
(杭州大学化学系)

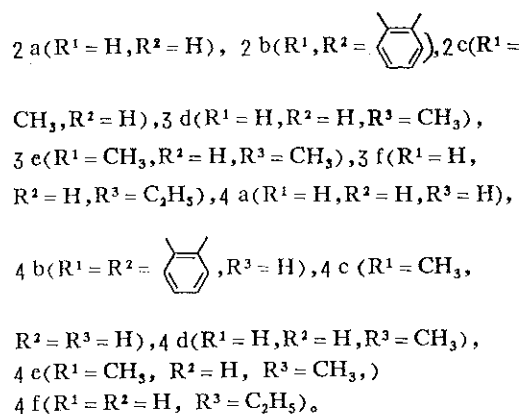
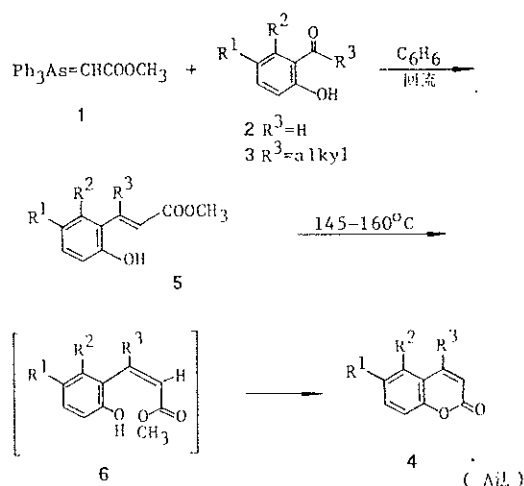
摘要: 本文报道一种合成烃基取代 5, 6-苯并-2-吡喃酮的方法。甲氧羰基亚甲基三苯基胂与烃基取代的邻羟基芳醛、酮反应, 首先生成 α, β -不饱和酸酯, 继而发生分子内环化, 生成烃基取代的 5, 6-苯并-2-吡喃酮。

叙词: 有机砷化合物, 内酯盐, 苯并吡喃(P), 杂环化合物, 合成。

施莉兰等^[1]报道了通过甲氧羰基亚甲基三苯基胂(1)与 β -二酮的缩合以及分子内闭环反应, 提供了一种 4, 6-二取代-2-吡喃酮的合成方法。

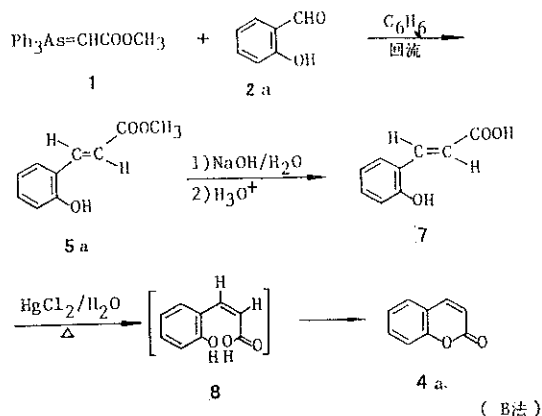
我们考虑到邻羟基芳醛、芳酮具有 β -二酮烯醇的结构, 因此它与甲氧羰基亚甲基三苯基胂(1)也可发生缩合和闭环反应, 而且邻羟基芳醛、酮优于 β -二酮, 不会发生双缩合副反应。实验结果表明: 1 与邻羟基芳醛(2)在无水苯中回流后, 首先发生缩合, 然后在氮气保护下, 于 145~160°C 闭环, 一步形成 5, 6-苯并-2-吡喃酮(4) (A 法)。1 与邻羟基芳酮(3)在无水苯中回流并不反应, 但在较高温度下(145~160°C)也可一步形成(4), 结果列于表 1 中。本法具有操作简便的特点, 当反应物为邻羟基芳醛时, 反应的产率较好, 若为邻羟基芳酮时, 则反应的产率较低。

若将水杨醛与 1 的缩合产物(5 a)进行碱性水解, 则首先得到反式 α, β -不饱和酸 7, 然后在氯化汞催化下加热, 7 异构化成顺式 α, β -不饱和酸(8), 再进一步闭环, 亦可合成 5, 6-苯并-2-吡喃酮(4 a) (B 法), 结果见表 1。这表明上述缩合闭环一步法(即 A 法)中, 也是先生成反式 α, β -不饱和酸酯(5), 然后在较高温度下, 异构化成顺式异构体 6, 再进一步闭



本文 1984 年 3 月 12 日收到。

* 现在中国科学院上海有机化学研究所; ** 现在轻工业部香料工业科学研究所; *** 现在杭州香料厂。



环生成 4。

邻羟基芳酮 3 与 1 反应的得率较低(如 4 d, 见表 1)主要是邻羟基芳酮的反应性比邻羟基芳醛低。在上述反应混合物中,除 4 外,还分离到一定量的三苯基肿,可能是由 1 分解而来^[7],但我们没有分离到其他副产物。

表 1 5, 6-苯并-2-吡喃酮的合成
(The synthesis of 5,6-benzo-2-pyranones)

Products	Method	Yield (%)	m.p. (°C)		IR (cm ⁻¹)	UV λ _{max} (nm)(log ε)
			Found	Calcd.		
4 a	A	75	68~69	68 ^[2]	1711	275-276.5(2.42), 313-318(1.26)
4 a	B	71	68~69	68 ^[2]	1711	275-276.5(2.42), 313-318(1.26)
4 b	A	60	116~117	117-118 ^[3]	1705	251.7-252.2(2.24), 318.7-319.2(1.64), 350.8(1.73)
4 c	A	73	74~75	73-74 ^[4]	1718	272-273.3(2.21), 314-318(1.21)
4 d	A	20.3	80~81	82 ^[2]	1715	271.6-272.5(2.07), 313-315(1.19)
4 e	A	34.2	149~150	151 ^[2]	1700	274.8(1.134), 322.5-323.4(0.568)
4 f	A	42.1	69~70	70 ^[5]	1705	271.5-273(2.04), 311.5-315(1.18)

* 熔点均未校正。

实验部分

5, 6-苯并-2-吡喃酮的合成(以 4 a 的合成为例)。

1. A 法:将 3.8 g (10 mmol) 1 溶于 40 ml 无水苯中,加入 0.85 g (7 mmol) 新蒸馏的水杨醛(2 a), 回流 4~5 h, 至水杨醛消失(用薄层层析法检验, 硅胶 G, 苯作展开剂, 碘蒸气显色)。在减压下蒸去溶剂, 残留物在 N₂ 保护下于 145~155°C 加热 4.5 h, 反应混合物用硅胶柱层析(硅胶 H, 苯作淋洗剂), 得白色固体(4 a)0.77 g, 熔点 68~69°C, 产率 75%。

2. B 法:将 7.6 g (20 mmol) 1 溶于 80 ml 无水苯中, 加入 1.7 g (14 mmol) 新蒸的水杨醛(2 a), 回流 4~5 h, 直至水杨醛消失(用薄层层析法检验, 硅胶 G, 苯作展开剂, 碘蒸气显色), 减压下蒸去溶剂, 残留物中加入 12 ml 50% 氢氧化钠和 12 ml 甲醇, 加热回流 6 h, 水解完全后, 加入约 200 ml 水, 滤去氧化三苯基肿, 滤液用 6 N 盐酸酸化, 生成白色沉淀, 过滤得反式-邻羟基肉桂酸(7)粗品。将粗品溶于 40 ml 10% 碳酸钠水溶液中, 用乙醚洗涤两次, 再用 6 N 盐酸酸化, 得白色固体, 即反式-邻羟基肉桂酸(7)的纯品, 重 1.63 g, 熔点 199~200°C^[6], 产率 71%。

将 1 g (0.61 mmol) 7 加到 25 ml 水中, 再加入 0.1g 氯化汞, 煮沸 2 h, 然后加入 1 ml 浓盐酸, 冷却后, 析出白色结晶, 经抽滤、水洗、干燥, 可得 4a 纯品 0.89 g, 熔点 68~69°C, 产率 100%。

本工作由中国科学院基金资助, 并承中国科学院上海有机化学研究所黄耀曾教授热情指导, 特此致谢。

参 考 文 献

[1] Shi Lilan; Lin Fangle; Li Bingquan; Huang Yaozeng; Xu Yuanyao; "2nd China-Japan-U. S. A. Symposium on Organometallic and

Inorganic Chemistry", p. 212, Shanghai, China, June, 1982.
 [2] Ganguly, B. K.; Bagchi, P.; *J. Org. Chem.*, 1956, 21, 1415.
 [3] "Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie", E III/IV 17, p. 5311, Springer-Verlag, Berlin, 1975.
 [4] Thompson, T. J.; Edee, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, 47, 2556.
 [5] Cocker, W.; Cross, B. E.; Edward, J. T.; Jenkinson, D. S.; McCormick, J.; *J. Chem. Soc.*, 1953, 2355.
 [6] 文献值 207-208°C, See "Dictionary of Organic Compounds", Fifth Edition, Ed. by Buckingham, J., Vol. 3, p. 3224, Chapman and Hall, New York, 1982.
 [7] 黄耀曾、戴行义、丁维珏、陈良、杜学梅、王绮文, 化学学报, 1978, 36, 215.

REACTION OF CARBOMETHOXYMETHYLENETRIPHENYLARSORANE WITH *o*-HYDROXYL AROMATIC ALDEHYDES OR KETONES—SYNTHESIS OF 5,6-BENZO-2-PYRANONES

Huang Xian Chen Zhenchu

Dai Weimin Zhou Lin Shi Jianqiang

(Department of Chemistry, Hangzhou University)

Abstract: This paper presents a method for the synthesis of alkyl substituted 5,6-benzo-2-pyranones. Carbomethoxymethylenetriphenylarsorane reacts with alkyl substituted *o*-hydroxyl aromatic aldehydes or ketones to give α,β -unsaturated carboxylates, followed by intramolecular cyclization yields alkyl substituted 5,6-benzo-2-pyranones.

Descriptor: organoarsenic compounds, ylide, benzopyran(P), heterocyclic compounds, synthesis.