

# 豌豆射手芳烃的合成

高一航<sup>a</sup> 邹晴<sup>\*a</sup>

中国人民大学化学系, 北京 100872, 中国

## 内容

1 原料及试剂.....	2
2 合成方法和表征.....	3
2.1 仪器和表征.....	3
2.2 合成方法.....	3
3 附图.....	5

## 1 原料及试剂

四氢呋喃、乙醇、氢氧化铵购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司，N,N-二甲基甲酰胺、溴化铵、3-甲基-1-丁炔购自上海麦克林生化科技有限公司，硼氢化钠、碘甲烷购自阿法埃莎（中国）化学有限公司，正丁基锂购自上海泰坦科技股份有限公司，4-溴苯并环丁烯购自安徽泽升科技有限公司，对本甲磺酸购自上海吉至生化科技有限公司。除非另有说明，所有市售的化学制品都是未经进一步纯化而使用的。

## 2 合成方法和表征

### 2.1 仪器和表征

$^1\text{H}$ -NMR and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra were recorded on a Bruker AVANCE 400 MHz spectrometer in  $\text{CDCl}_3$ .

### 2.2 合成方法

(1) **1,2-二(溴甲基)苯的合成:** 以溴代琥珀酰亚胺作为溴代试剂进行取代反应, 经纯化得到产物 4-溴邻二甲基苯。经过预测, 这一步合成的产率约为 93%

#### 1,2-二(溴甲基)苯

$^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  4.32-4.43 (4H, 4.37 (s), 4.38 (s)), 7.27-7.46 (3H, 7.33 (dd,  $J = 8.2, 0.5$  Hz), 7.33 (dd,  $J = 1.5, 0.5$  Hz), 7.40 (dd,  $J = 8.2, 1.5$  Hz)).

$^{13}\text{C}$  NMR:  $\delta$  31.8-31.9 (2C, 31.8 (s), 31.8 (s)), 118.4 (1C, s), 127.8 (1C, s), 131.0 (1C, s), 131.7 (1C, s), 136.5 (1C, s), 140.0 (1C, s).

(2) **苯并环丁烷的合成:** 将 1,2-二(溴甲基)苯和保险粉混合, 以二甲基甲酰胺为溶剂, 在四丁基溴化铵的催化下, 生成 sultine, sultine 在  $80^\circ\text{C}$ 、甲苯为溶剂的条件下, 生成不稳定的溴代苯并环丁烷。该物质会变成同分异构体, 得到苯并环丁烷。

#### 苯并环丁烷

$^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  2.90-3.14 (4H, 2.97 (ddd,  $J = 8.1, 6.7, 5.4$  Hz), 3.07 (ddd,  $J = 8.1, 6.4, 5.4$  Hz)), 6.88-7.06 (2H, 6.93 (dd,  $J = 1.5, 0.5$  Hz), 7.00 (dd,  $J = 8.2, 0.5$  Hz)), 7.27 (1H, dd,  $J = 8.2, 1.5$  Hz).

$^{13}\text{C}$  NMR:  $\delta$  29.3-29.4 (2C, 29.3 (s), 29.3 (s)), 118.4 (1C, s), 127.8 (1C, s), 131.0 (1C, s), 131.7 (1C, s), 140.5 (1C, s), 143.2 (1C, s).

(3) **4-甲醛苯并环丁烷的合成:** 使用 2 mmol 4-溴苯甲醚, 0.25 mol % Pd(OAc)<sub>2</sub>, 0.75 等量 TMEDA, 0.2 等量十六烷 (内标), 2 mL 甲苯, 5 bar  $\text{CO}/\text{H}_2$ (1:1), 在  $100^\circ\text{C}$  下反应 16 h 即可得到 4-甲醛苯并环丁烷。产率约为 59%。

#### 4-甲醛苯并环丁烷

$^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  2.97-3.23 (4H, 3.05 (ddd,  $J = 8.4, 8.1, 5.4$  Hz), 3.15 (ddd,  $J = 8.1, 6.0, 5.4$  Hz)), 7.19 (1H, dd,  $J = 8.4, 0.5$  Hz), 7.37 (1H, dd,  $J = 8.4, 1.8$  Hz), 7.54 (1H, dd,  $J = 1.8, 0.5$  Hz), 9.99 (1H, s).

$^{13}\text{C}$  NMR:  $\delta$  29.3-29.4 (2C, 29.3 (s), 29.3 (s)), 127.4 (1C, s), 127.8 (1C, s), 129.9 (1C, s), 132.3 (1C, s), 140.5 (1C, s), 143.4 (1C, s), 191.1 (1C, s).

(4) **4-羟甲基苯并环丁烷的合成:** 采用新型 PVC-Pd0 作为反应的催化剂, 实现由 4-甲醛苯并环丁烷加氢还原为 4-羟甲基苯并环丁烷。以硼氢化钠作为还原剂, 将羰基化合物(1.44 mmol)、乙醇(5 mL)溶液在 PVC-Pd0 存在的氢气气氛(球囊压力)下搅拌 30 分钟, 直到还原完成, 过滤混合物, 将滤液蒸发得到产物, 产率约为 95%。

#### 4-羟甲基苯并环丁烷

$^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  2.99-3.19 (4H, 3.06 (ddd,  $J = 8.1, 7.1, 5.4$  Hz), 3.11 (ddd,  $J = 8.1, 6.9, 5.4$  Hz)), 4.54 (2H, s), 6.91-7.07 (2H, 6.97 (dd,  $J = 8.0, 0.5$  Hz), 7.01 (dd,  $J = 8.0, 1.5$  Hz)), 7.15 (1H, dd,  $J = 1.5, 0.5$  Hz).

$^{13}\text{C}$  NMR:  $\delta$  29.3-29.4 (2C, 29.3 (s), 29.3 (s)), 64.7 (1C, s), 127.2 (1C, s), 127.4 (1C, s), 127.8 (1C, s), 132.6 (1C, s), 140.5 (1C, s), 143.4 (1C, s).

(5) **4-溴甲基苯并环丁烷的合成:** 将 5 mmol 苯甲醇、5 mmol 对甲苯磺酸、5 mmol 1-正丁基-4-甲基吡啶溴化铵的混合物在油浴中不断搅拌加热至  $140^\circ\text{C}$ 。GC 监测反应进展(0.5 小时), 去除一等份的反应混合物, 用 1ml 二乙醚将混合物稀释。过滤溶液, 用气相色谱监测反应的完全转化。加入 25ml 正己烷沉淀出离子液体, 将溶剂蒸发得到产物, 产率约为 70%。

#### 4-溴甲基苯并环丁烷

$^1\text{H NMR}$ :  $\delta$  2.99-3.20 (4H, 3.06 (ddd,  $J = 8.1, 7.2, 5.4$  Hz), 3.13 (ddd,  $J = 8.1, 6.9, 5.4$  Hz)), 4.29 (2H, s), 6.96 (1H, dd,  $J = 8.2, 0.5$  Hz), 7.12-7.30 (2H, 7.17 (dd,  $J = 1.7, 0.5$  Hz), 7.24 (dd,  $J = 8.2, 1.7$  Hz)).

$^{13}\text{C NMR}$ :  $\delta$  29.3-29.4 (2C, 29.3 (s), 29.3 (s)), 33.2 (1C, s), 127.4 (1C, s), 127.8 (1C, s), 129.0 (1C, s), 137.7 (1C, s), 140.5 (1C, s), 143.4 (1C, s).

**(6) 豌豆射手芳烃的合成:** 将 4-羟甲基苯并环丁烷和适量 THF 溶液在圆底烧瓶中冷却至  $-40^\circ\text{C}$ 。向混合物中加入适量  $n\text{-BuLi}$ ，在  $-40^\circ\text{C}$  下搅拌 1 小时。向混合物中加入适量碘甲烷和四氢呋喃溶液，在室温下搅拌 1 小时。向混合物中加入 2ml 的氨水和 40ml 的水。用足量  $\text{Et}_2\text{O}$  提取混合物。在  $\text{MgSO}_4$  上干燥组合的有机层。对得到产物进行过滤浓缩，再通过硅胶层析纯化得到豌豆射手芳烃。

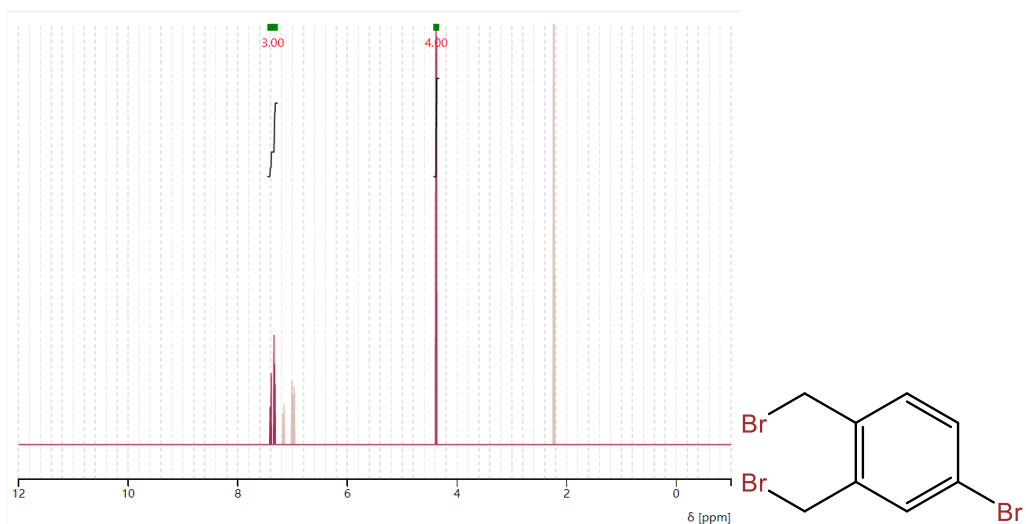
由 [www.nmrdb.org](http://www.nmrdb.org) 预测豌豆射手芳烃核磁数据:

$^1\text{H NMR}$ :  $\delta$  1.25 (6H, d,  $J = 6.9$  Hz), 2.56 (1H, sept,  $J = 6.9$  Hz), 2.99-3.20 (4H, 3.06 (ddd,  $J = 8.1, 7.1, 5.4$  Hz), 3.13 (ddd,  $J = 8.1, 6.7, 5.4$  Hz)), 3.53 (2H, s), 6.94 (1H, dd,  $J = 8.2, 0.5$  Hz), 7.11-7.24 (2H, 7.17 (dd,  $J = 2.4, 0.5$  Hz), 7.18 (dd,  $J = 8.2, 2.4$  Hz)).

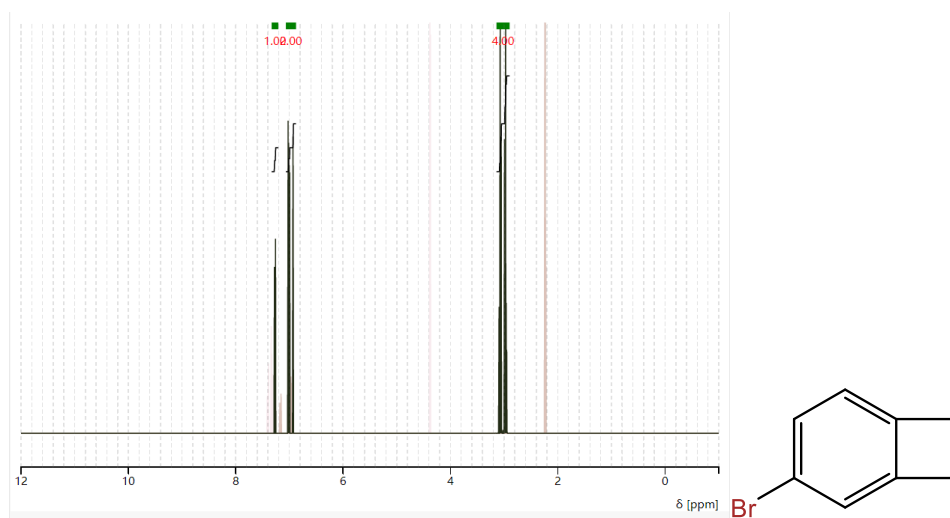
$^{13}\text{C NMR}$ :  $\delta$  21.3 (1C, s), 23.0 (2C, s), 25.7 (1C, s), 29.3-29.4 (2C, 29.3 (s), 29.3 (s)), 87.0 (1C, s), 90.9 (1C, s), 127.4 (1C, s), 127.8 (1C, s), 129.1 (1C, s), 134.4 (1C, s), 140.5 (1C, s), 143.4 (1C, s).

3 附图

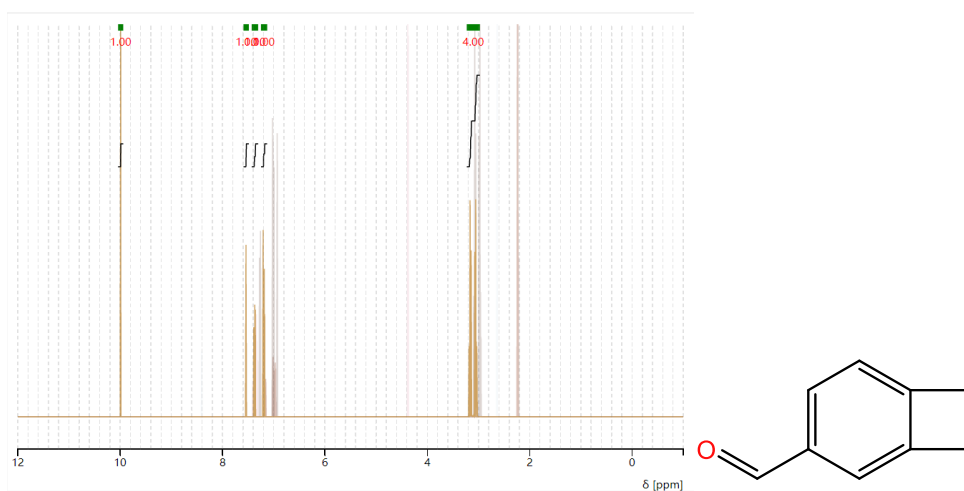
1,2-二(溴甲基)苯



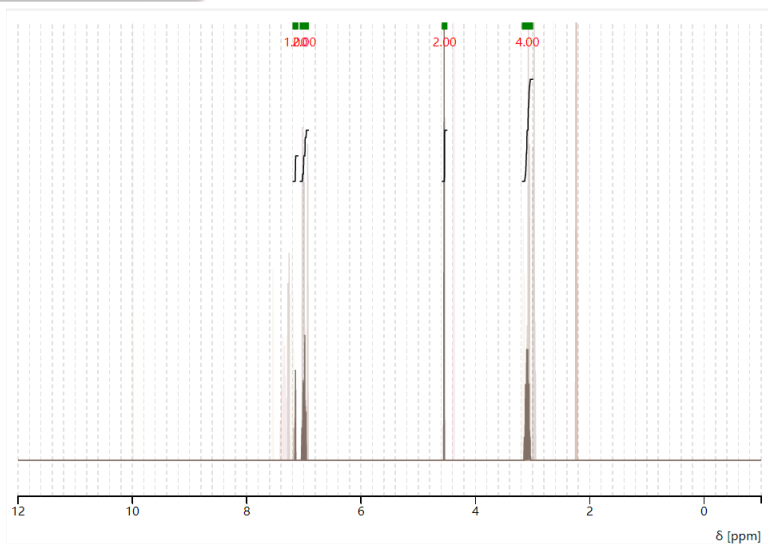
苯并环丁烷



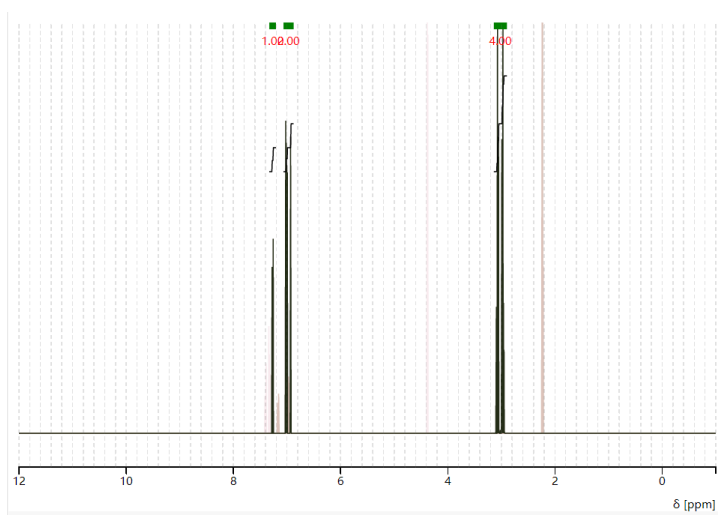
4-甲醛苯并环丁烷



4-羟基苯并环丁烷

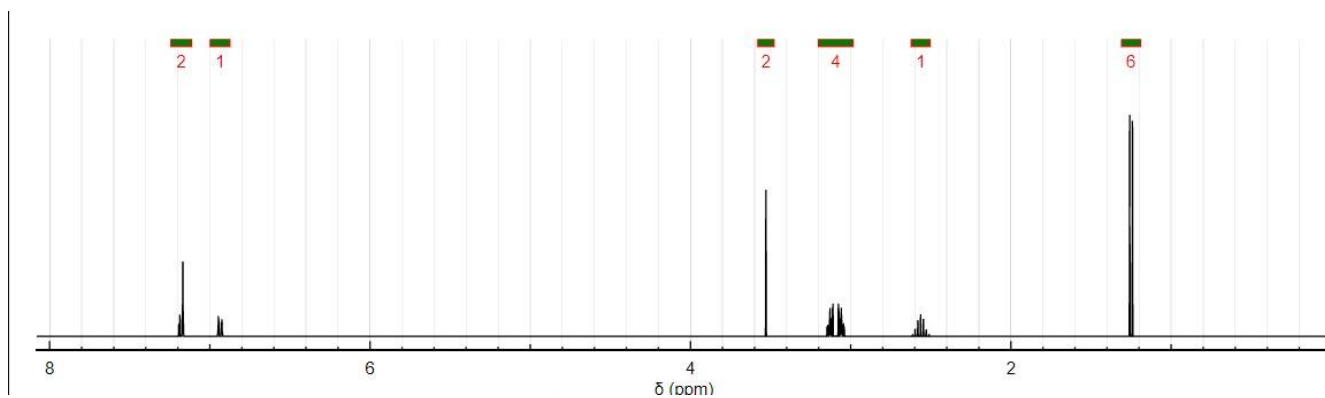


4-溴甲基苯并环丁烷



豌豆射手芳烃预测图谱

[www.nmrdb.org](http://www.nmrdb.org) 预测  $^1\text{H}$  NMR



[www.nmrdb.org](http://www.nmrdb.org) 预测  $^{13}\text{C}$  NMR

