

关于9-菲锂合成的新研究*

傅 建 熙

(西北农学院基础课部)

摘 要

本文用简便的方法合成了9-菲锂,并对它的特性作了简要描述。实验表明,9-菲锂的形成和产率同温度有一定的关系,并且至少在低温时它不分解乙醚。

近几年来,由于重卡宾类似物化学的发展,人们不但对锡的卡宾类似物(R_2Sn)的制备及其化学行为产生了广泛的兴趣⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾,而且对过去长时间来被某些学者所视为的“锡卡宾类似物”,又重新进行了研究⁽⁴⁾⁽⁵⁾。这些新的研究既丰富和充实了金属锡的有机化学,又推动了与其有关的另外一些化合物的研究。作者正是在“关于六-9-菲基环三锡烷”⁽⁶⁾的研究中发现,“菲基”虽有一个非常庞大的空间体积,但是出乎意料的是菲的金属化合物在一定的条件下很容易形成。这一事实促使作者对9-菲锂重新进行了研究,得出了与以前某些学者不同的结论。

实 验 部 分

在严格的氩气保护下,于 $-78^{\circ}C$ 时,将5.0克(19.4mM)Phen-Br〔注〕在20毫升苯/乙醚(1/3)的溶液慢慢滴加到0.2克(28.6mA)锂粉在50毫升苯/乙醚(1/3)的悬浮液中。同时有大量白色沉淀生成。在同一温度下,将反应混合物继续搅拌2小时,反应物在Gilman实验A中呈正性反应,产率为44%(以溴菲量计算)。此反应混合物可直接用于下步反应。实验证明,9-菲锂在 $0^{\circ}C$ 左右可以保存半年以上不发生变化。

结 果 与 讨 论

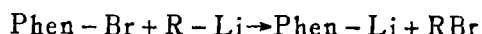
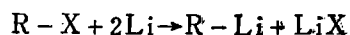
自1930年K.Ziegler和H.Colonius⁽⁷⁾描述了在绝对乙醚中用卤代烷和金属锂制备烷基锂化合物的方法以来,人们一直用此方法制备有机锂化合物。以后E.Möller⁽⁸⁾和G.Wittig⁽⁹⁾等人认为,稠环芳香族的锂化合物不能直接由金属锂和卤代芳烃制备,因为生成的芳香族锂化合物很快地分解乙醚。此后,人们在制备Phen-Li的时候,总是

*①本文收到日期:1985年5月6日。

②本文是作者在联邦德国多特蒙德大学化学系有机化学第一教研组进修期间所作的研究之一。作者对W.P.Neumann教授为此研究所提供的工作条件表示感谢。

〔注〕Phen代表9-菲基。

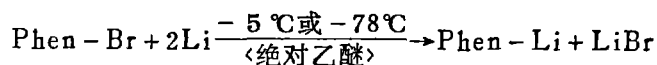
采用间接的方法^{(10) (11) (12)};



这里, $R = C_6H_5-$ 或 $n-C_4H_9-$

$X = Cl, Br$

这样得到的产量不仅很低,而且是一个有机锂化合物的混合物。由于Phen-Li的溶解度很小,化学性质又很活泼,所以分离和纯化是很困难的。如果用这样一个混合物作进一步合成,就不可避免地带来一些副产物。为了克服这些缺点,作者在低温下直接用粉末状的金属锂和9-溴菲反应制备Phen-Li。结果得到了较好的产率(见下表)。



实验表明,实现上面反应的关键是温度,反应温度的降低,Phen-Li产率随之增加。为了证明溶剂对产率的影响,作者又对一系列溶剂进行试验。结果说明,在四氢呋喃中,没有Phen-Li形成,只产生一种暗褐色物质;在惰性溶剂如在苯中,于0℃或室温下,即使连续搅拌72小时,也只有少量的Phen-Li生成;在乙醚中,于低温时(-5℃以下)进行反应,并没有发现明显的Phen-Li分解。为使生成的Phen-Li作进一步的合成,采用不同比例的苯和乙醚的混合物作溶剂,发现随乙醚在混合物中的比例增加,产率也随之提高,而苯和乙醚的比例以1比3较为适宜(见下表)。

Phen-Li是白色固体,很难溶解于乙醚、苯、甲苯和其它有机溶剂中。它同THF反应,生成一种暗褐色的沉淀,同 CO_2 、 CH_3I 、 CH_3OH 等反应,生成相应的9-菲基衍生物^{(11) (12)}。

温度和溶剂对Phen-Li产率的影响

溶 剂	反应温度 (℃)	反应时间 (h)	Gilman试验 A [*]	产率 ^{**} (%)
四氢呋喃	0—18	4	负性反应	0
苯	18	11	正性反应	2—5
苯/乙醚 = 1/2	18	4	正性反应	15—20
苯/乙醚 = 1/3	-5	4	正性反应	30
苯/乙醚 = 1/3	-78	3	正性反应	44

*参考文献 [13]。

**产率是由Phen-Li作进一步反应而推算的结果。

参 考 文 献

- [1] Neumann W.P., "The Stannylenes R_2Sn ", Freund Publ., Tel Aviv, 1978.
- [2] Bigwood M.P., Corvam P.J. and Zuckerman J.J., J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 7643.
- [3] Marx R., Neumann W.P. and Hillner K., Tetrahedron Lett., 25 (1984) 625.
- [4] Neumann W.P. und König K., Liebigs Ann. Chem., 677 (1964) 1.
- [5] Neumann W.P. und Fu Jianxi, J. Organomet. Chem., 273 (1984) 295.
- [6] Fu Jianxi und Neumann W.P., J. Organomet. Chem., 272 (1984) C5.
- [7] Ziegler K. und Colonius H., Liebigs Ann. Chem., 479 (1930) 135.
- [8] Möller E. und Töpel T., Chem. Ber., 72 (1939) 273.
- [9] Wittig G., Angew. Chem., 53 (1940) 241.
- [10] Bähr G. und Gelius R., Chem. Ber., 91 (1958) 818.
- [11] Michailow B.M. and Tschernowa N.G., Ber. Akad. Wiss. UdSSR, 78 (1951) 489; C. 1951, I, 2036, s.a. J. allg. Chem. (russ) 21 (1951) 1517; C. 1952, 4922.
- [12] Gilman H. and Cook T.H., J. Am. Chem. Soc., 62 (1940) 2813.
- [13] Gilman H. and Swiss J., J. Am. Chem. Soc., 62 (1940) 1847.

A New Study of 9-Phenanthryllithium Synthesis

Fu Jianxi

Abstract

9-Phenanthryllithium has been prepared by the convenient method. The properties of 9-phenanthryllithium has also been described in brief. Experiments conducted showed that the formation and yield of 9-phenanthryllithium had a certain relation to Temperature, and that 9-phenanthryllithium did not decompose ether at least at the low temperature.