

## 硫叶立德途径立体控制合成乙烯基型环氧化合物

周永贵 李安虎 戴立信 侯雪龙\*

(中国科学院上海有机化学研究所 金属有机化学开放实验室 上海 200032)

**摘要** 在相转移条件下( $\text{CH}_3\text{CN}/\text{KOH}/\text{RT}$ )乙烯基型硫叶立德和醛反应高产率地得到以反式为主的产物,而在低温溴化锂存在下( $\text{LiBr}/\text{KHMDS}/\text{THF}/-90^\circ\text{C}$ )得到以顺式为主的产物.对于通过反应条件的变化而改变反应产物立体化学的机理,给出了一个初步的解释.

**关键词** 乙烯基环氧化合物, 硫叶立德, 醛, 溴化锂

## Stereoselective Synthesis of Vinyloxirane via Sulfonium Ylides

ZHOU Yong-Gui LI An-Hu DAI Li-Xin HOU Xue-Long\*

(Laboratory of Organometallic Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry,  
The Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 200032)

**Abstract** Under the phase-transfer condition ( $\text{CH}_3\text{CN}/\text{KOH}/\text{RT}$ ), the reaction of the vinyl-type sulfonium ylides and aldehydes gives mainly *trans*-vinyloxirane, while at low temperature in the presence of lithium bromide ( $\text{LiBr}/\text{KHMDS}/\text{THF}/-95^\circ\text{C}$ ) the main product is *cis*-vinyloxiranes. A possible mechanism for the tuning of the reaction stereochemistry by simply varying the reaction conditions is proposed.

**Keywords** vinyloxirane, sulfonium ylide, aldehyde, lithium bromide

环氧化合物是一类重要的有机合成中间体,由于其反应的多样性,已被广泛地用于有机合成中,因此几十年来,有关环氧化合物的合成和反应始终是人们感兴趣的课题之一<sup>[1]</sup>.在各种官能化的环氧化合物中,乙烯基型环氧化合物是最重要的一类,它不但能进行各种各样的化学转化或重排反应<sup>[2]</sup>,而且还是许多具有重要生理活性化合物的结构单元<sup>[3]</sup>,由于它具有的多样的化学反应性,乙烯基环氧化合物已被广泛地用于具有重要生理活性的天然产物的合成中<sup>[4]</sup>.目前,这类化合物的合成主要采用间接的方法进行,反应步骤多并且还需要苛刻的操作条件<sup>[5]</sup>.叶立德途径是一条直接且方便的方法,硫、肟

和碲叶立德已被用于乙烯基环氧化合物的合成<sup>[6]</sup>,硫<sup>[6a-6c]</sup>或肟叶立德<sup>[6d]</sup>和羰基化合物反应主要得到以反式为主的化合物,而碲叶立德则得到顺式的产物<sup>[6e]</sup>,且反应的顺反选择性都较差.由于易于进行[2,3]- $\sigma$ -重排<sup>[7]</sup>,烯丙基硫叶立德很少被用于乙烯基环氧化合物的合成中.在以前的通过叶立德途径制备乙烯基氮杂环丙烷的工作中,我们发现三-三甲硅基-烯丙基二甲基硫盐 **1** 生成的叶立德重排倾向较小<sup>[8]</sup>.这一结果促使我们探索利用这个叶立德选择性合成乙烯基环氧化合物,其初步结果已于通讯中报道<sup>[9]</sup>.本文将详细介绍我们的实验结果.

\* E-mail: xlhou@pub.sioc.ac.cn

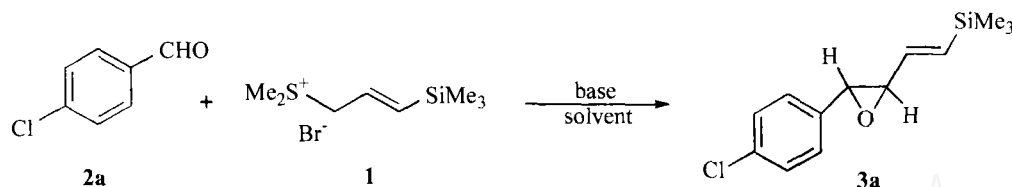
收稿日期: 1999-06-30, 修回日期: 1999-09-09, 定稿日期: 1999-11-14, 国家自然科学基金(29790127)资助项目

(Received June 30, 1999. Revised September 9, 1999. Accepted November 14, 1999)

## 1 结果与讨论

为考察 3-三甲硅基-烯丙基二甲基铯盐 **1** 和羰基化合物的环氧化反应, 我们先研究了在固液相

转移条件下碱和溶剂对这个反应的产率和选择性的影响. 用铯盐 **1** 与对氯苯甲醛 **2a** 的反应作为模型, 考察碱和溶剂对这个反应的影响 (图式 1). 反应结果列于表 1 中.



图式 1

表 1 碱和溶剂对叶立德环氧化反应产率和选择性的影响<sup>a</sup>

序号	碱/溶剂	反应时间(h)	产率 <sup>b</sup> (%)	trans/cis <sup>c</sup>
1	KOH/CH <sub>3</sub> CN	0.5	95	98/2
2	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> CN	5	80	90/10
3	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> CN	1	70	98/2
4	Et <sub>3</sub> N/CH <sub>3</sub> CN	24	0	—
5	NaOH/CH <sub>3</sub> CN	4	76	92/8
6	LiOH/CH <sub>3</sub> CN	24	痕量	—
7	THF/KOH	2	反应复杂	—
8	DME/KOH	2	80	80/20
9	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN/KOH	5	60	80/20
10	Et <sub>2</sub> O/KOH	24	反应复杂	—
11	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /KOH	4	72	86/14
12	DMF/KOH	0.5	60	90/10

a—铯盐/碱/醛 **2a** = 2/2/1, 反应以 0.5mmol 的规模进行; b—以醛 **2a** 为标准计算的分离产率;

c—反应产物的顺反比例通过 300MHz <sup>1</sup>H NMR 确定.

从上表可以看出, 用 Et<sub>3</sub>N 等有机弱碱时 (序号 4), 即使反应很长时间也没有所要的产物生成, LiOH 作碱时 (序号 6), TLC 检测只有痕量的产物生成, 在 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 存在下 (序号 2), 有产物生成, 但产物的顺反选择性较差, 用 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 时 (序号 3), 反应的顺反选择性好, 但产率低. 反应溶剂对这个反应也有较大的影响, 用 THF 和 Et<sub>2</sub>O 作溶剂时 (序号 7, 10), 反应非常复杂, 没有所要的产物生成, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 和 DMF (序号 11, 12) 能够反应得到乙烯基环氧化物, 但反应的产率和选择性都不太好. 综合反应的产率、顺反选择性、反应时间, 我们认为反应的最适宜的碱和溶剂组合是 KOH/CH<sub>3</sub>CN. 在这个反应中得到的是以反式为主的乙烯基型环氧化物. 这样我们就找到了合成以反式为主的乙烯基环氧化物的条件.

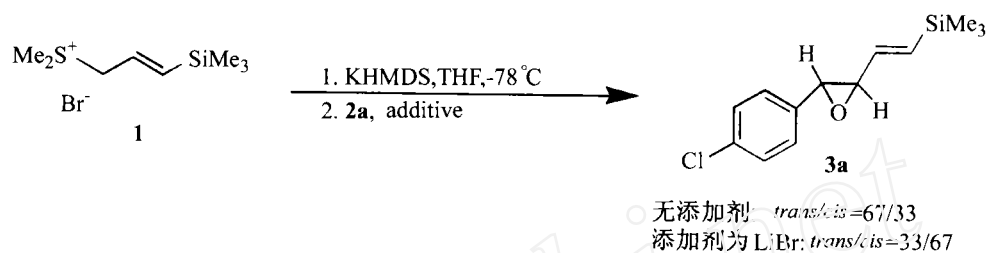
到目前为止, 能够有效地控制反应产物的立体化学的反应并不多见, 特别是通过反应条件的改变

来实现反应的立体化学调控更具有相当的挑战性. 能否通过反应条件的改变来调控叶立德环氧化反应的立体化学, 随意地合成两种不同构型的环氧化物的任意一个呢? 黄耀曾、唐勇等在用铯叶立德和  $\alpha, \beta$ -不饱和羰基化合物反应合成乙烯基环丙烷化合物的工作中<sup>[10]</sup>, 通过外加路易斯酸来调控反应的立体化学, 高产率、高立体选择性地得到了两种几何构型的环丙烷化合物. 在前面的相转移反应中, 得到的是以反式为主的化合物, 是否也能通过实验条件的改变来实现叶立德途径环氧化反应的立体化学调控, 得到以顺式为主的环氧化物呢? 如果这种调控能实现, 叶立德途径将成为合成顺式及反式乙烯基型环氧化物有效的手段.

我们先研究了铯盐 **1** 在低温下用 THF 作溶剂 KHMDs 作碱生成的叶立德和对氯苯甲醛 **2a** 的反应, 实验结果表明得到的产物是一个顺反混合物, 顺

反比例为:  $trans/cis = 67/33$ , 反式占优. 如果在反应体系中加入 1mol 的 LiBr, 反应得到的也是一个顺反混合物, 但是是以顺式为主, 顺反比例为:  $trans/cis = 33/67$  (图式 2). 虽然选择性都不好, 但我们毕竟

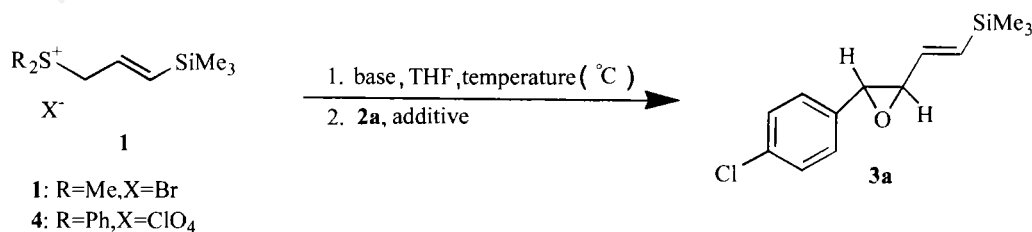
实现了叶立德途径环氧化反应的立体化学可受外加试剂的调控. 受这一结果的鼓舞, 我们仔细研究这一反应顺反选择性的影响因素, 以找到一条合成顺式乙烯基环氧化合物的较好条件.



图式 2

我们系统地研究了以下各种因素对叶立德环氧化反应顺反选择性的影响: 硫上不同取代基, LiBr, 反应温度, 不同的碱, LiBr 加入的量. 仍以对氯苯甲

醛 **2a** 为模型化合物进行研究 (图式 3), 反应结果列于表 2 中.



图式 3

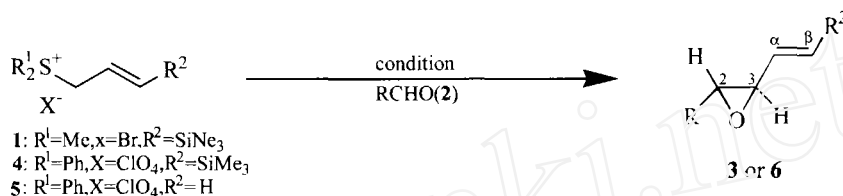
表 2 各种因素对叶立德环氧化反应产率和顺反选择性的影响<sup>a</sup>

序号	盐	碱	温度(°C)	添加剂(摩尔比)	产率 <sup>b</sup> (%)	$trans/cis$ <sup>c</sup>
1	1	KHMDS	-78°C	—	88	67/33
2	1	KHMDS	-78°C	LiBr (1.0)	90	33/67
3	4	KHMDS	-78°C	—	92	54/46
4	4	KHMDS	-78°C	LiBr (1.0)	93	10/90
5	4	KHMDS	-90°C	LiBr (1.0)	95	06/94
6	4	KHMDS	0°C	LiBr (1.0)	20	80/20
7	4	KHMDS	-90°C	LiCl (1.0)	90	60/40
8	4	KHMDS	-90°C	LiI (1.0)	93	50/50
9	4	KHMDS	-90°C	LiBPh <sub>4</sub> (1.0)	89	49/51
10	4	KHMDS	-90°C	HMPA	89	70/30
11	4	KHMDS	-90°C	LiBr (2.0)	93	06/94
12	4	KHMDS	-90°C	LiBr (3.0)	94	07/93
13	4	NaHMDS	-90°C	LiBr (1.0)	92	8/92
14	4	LiHMDS	-90°C	LiBr (1.0)	—	—
15	4	KOH/CH <sub>3</sub> CN	室温	—	90	64/36

a—硫盐/碱/醛 **2a** = 2/2/1, 反应以 0.5mmol 的规模进行; b—以醛 **2a** 为标准计算的分离产率; c—反应产物的顺反比例通过 300MHz <sup>1</sup>H NMR 确定.

通过上表可以看出,反应温度对反应选择性的影响较大,低温有利于顺式产物的生成,高温有利于反式产物(序号 4, 5, 6). 在研究的各种添加物中, LiBr 对反应的顺反选择性影响较大,但其量对反应选择性的影响较小, HMPA 有利于反式产物的生成. 综合以上各种因素对反应产率和选择性的影响,我们认为获得顺式产物的最好条件是: KHMDs/THF/LiBr(1.0)/-90°C (序号 5). 使用铈盐 4 在相转移

条件下反应得到是以反式为主产物(序号 15),但是顺反比例较差. 这样我们就找到了立体控制合成顺式或反式乙烯基环氧化合物的简便方法. 应用铈盐 1 在相转移条件下可以得到主要为反式的乙烯基环氧化合物,而应用 4 在本节的条件下则得到主要为顺式的产物. 用上面的两种反应条件,我们研究了各种底物和烯丙型硫叶立德的反应情况(图式 4),反应的结果列于表 3 中.



图式 4

表 3 叶立德途径立体控制合成乙烯基型环氧化合物

序号	盐	R in RCHO	条件 <sup>a</sup>	产率 <sup>b</sup> (%)	trans/cis <sup>c</sup>
1	1	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (2a)	A	95	98/2
2	4	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (2a)	B	96	6/94
3	1	Ph (2b)	A	91	87/13
4	4	Ph (2b)	B	96	15/85
5	1	<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (2c)	A	92	82/18
6	4	<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (2c)	B	95	14/86
7	1	4-biphenyl (2d)	A	84	80/20
8	4	4-biphenyl (2d)	B	93	7/93
9	1	3-pyridyl (2e)	A	91	87/13
10	4	3-pyridyl (2e)	B	81	5/95
11	1	2-naphthyl (2f)	A	84	80/20
12	4	2-naphthyl (2f)	B	92	8/92
13	1	<i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (2g)	A	88	98/2
14	4	<i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (2g)	B	88	12/88
15	1	cyclohexyl (2h)	A	/	/
16	4	cyclohexyl (2h)	B	85	20/80
17	5	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (2a)	A	89	64/36
18	5	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (2a)	B	86	29/71
19	5	<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (2c)	A	90	61/39
20	5	<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (2c)	B	91	30/70
21	5	Ph (2b)	A	96	26/74
22	5	Ph (2b)	B	83	63/37
23	5	4-biphenyl (2d)	A	81	60/40
24	5	4-biphenyl (2d)	B	90	20/80
25	5	3-pyridyl (2e)	A	86	60/40
26	5	3-pyridyl (2e)	B	81	37/63
27	5	2-naphthyl (2f)	A	83	71/29
28	5	2-naphthyl (2f)	B	90	30/70

a—条件 A: CH<sub>3</sub>CN/KOH; 条件 B: KHMDs/LiBr/THF/-90°C, 反应以 0.5mmol 的规模进行. b—以醛 2 为标准计算的分离产率.

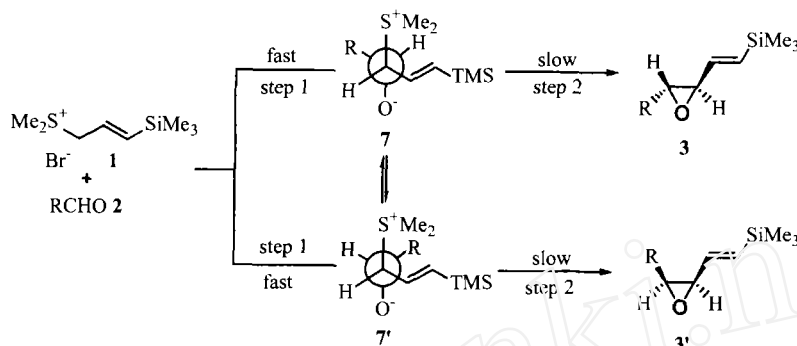
c—反应产物的顺反比例通过 300MHz <sup>1</sup>H NMR 确定.

从上表 3 可以看出,各种芳香醛都能很好地反应生成乙烯基环氧化合物,在两种不同的条件下均能分别得到反式为主或顺式为主的产物,每个底物

都能实现立体化学调控.对脂肪醛,在相转移条件下,未得预期产物,而在条件 B,虽得到顺式为主的产物,但顺反比例不是很高.三甲硅基取代的乙烯基

环氧化合物的立体选择性比相应的无取代基乙烯基环氧化合物都要好.需要说明的是,用硫叶立德合成环氧化合物,总是得到以反式为主的产物,我们的方法是第一次得到以顺式为主的产物.

至此我们顺利地实现了乙烯基型硫叶立德和醛反应的立体化学调控.对于得到不同立体构型产物的原因,我们推测反应是通过两条不同的途径进行的.在相转移条件下,反应机理如下(图式5):



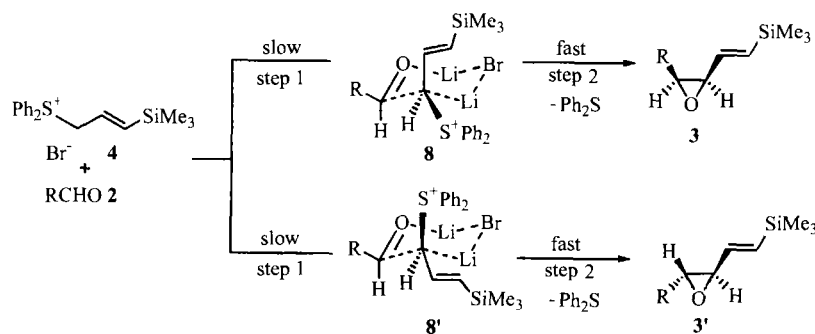
图式 5

我们认为反应是分两步进行的,第一步是在碱性条件下硫盐脱质子生成叶立德对醛的亲核进攻,第二步是分子内亲核取代,反式消除硫醚生成环氧化合物.由于硫上的取代基为甲基的硫叶立德比苯基的活泼,第一步反应为快反应,第二步反应为决速步骤,这样第一步反应生成的中间体7和7'就有足够的时间进行相互转化达到平衡,由于空间因素,7占优势,反式消除后达到以反式为主的乙烯基环氧化合物.当用硫盐4进行相转移条件下的反应时,由于第一步是较慢的反应,生成的中间体来不及平衡,因而得到的产物的顺反比例较差.

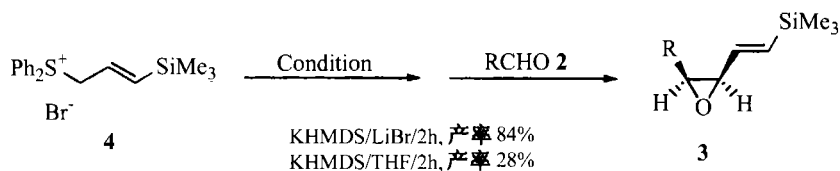
但硫盐4在低温溴化锂存在下得到以顺式为主的产物,我们认为是溴化锂的加入稳定了生成的叶立德,使反应的机理发生了改变,但反应还是分两步进行,第一步是反应的决速步骤.文献中曾报道, $R_3P^+CH_2^-$ 由于 $\alpha$ -碳上的电荷密度大,可以和金属离子配位,并且还分离得到了其于溴化镁配位的化合物<sup>[11]</sup>.随后亦有人分离得到了 $Ph_3P^+CH_2^-$ 和二苯基氨基锂的配合物,作者预测其它的叶立德亦可以与其它碱金属离子配位<sup>[12]</sup>.因此,我们认为在溴化

锂的存在下,锂离子能和生成的硫叶立德配位而使叶立德稳定,和羰基化合物反应后,过渡态中锂同时又和羰基氧配位,并且通过溴桥键连接形成六元环状过渡态,8和8',大基团二苯基处于e键的8比处于a键的8'稳定,因此8优先形成,接着快速反式消除生成顺式的环氧化合物.

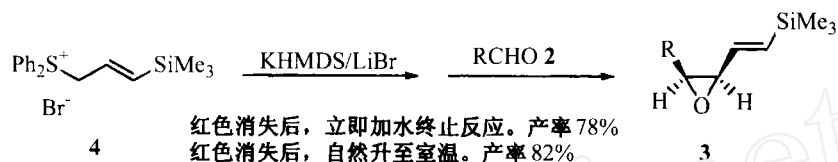
对于(图式6)的反应机理,我们采用化学方法进行了间接证明.首先我们设计了(图式7)的实验证明了溴化锂对叶立德有一定的稳定作用.用KHMDS在低温下和硫盐4反应生成叶立德,在一个反应中加入溴化锂,一个不加,2小时后加入对氯苯甲醛2a反应,后处理得到的产物的产率是不同的,加溴化锂的产率比不加的高许多.这一实验表明溴化锂对叶立德确实有一定的稳定作用.对于反应的决速步骤,我们是用(图式8)的实验方法确定的,由于硫盐4生成的叶立德是红色的,加入醛后,叶立德的颜色一消失,立即加水中止反应,能以78%的产率得到环氧化合物.和颜色消失并升至室温后中止反应得到的产率相当,这说明反应的第一步叶立德对羰基化合物的进攻是决速步骤.



图式 6



图式 7



图式 8

至此,我们成功地发展了一个立体控制地合成乙烯基型环氧化合物两种异构体的简便方法,产率高、操作简单,并且对反应的机理提出了一个合理的解释.初步证明了硫叶立德能和金属锂配位并对叶立德有稳定作用.

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

$^1\text{H}$  NMR 谱在 Varian EM-360A, FX-90Q 以及 AM-300 型核磁共振仪上记录, IR 在 Shimadzu IR-400 型红外光谱仪上测定. 化合物 **1**<sup>[8]</sup>, **4**<sup>[6a]</sup>, **5**<sup>[6a]</sup> 分别按照文献的方法合成. 醛和其它的试剂都是市售商品.

### 2.2 叶立德相转移反应的一般操作

在 25 mL 的蛋形瓶中加入 0.6 mmol 铯盐, 0.5 mmol 醛 **2** 和溶剂乙腈, 在室温搅拌下加入 34 mg (0.6 mmol) 固体 KOH, TLC 跟踪至反应完全, 硅胶短柱过滤后除去溶剂, 柱层析分离得纯的产品.

### 2.3 在低温下叶立德反应的一般操作

在一充分干燥过的反应管中加入 0.6 mmol 铯盐, 氮气下加入 8 mL THF, 冷却至  $-90^\circ\text{C}$ , 加入 1 mol/L KHMDS 的 THF 溶液 (0.6 mmol, 0.6 mL), 10 min 后加入溶于 2 mL THF 中的醛的 LiBr 溶液, 保温 1 h 后使其自然升至室温. 硅胶短柱过滤后除去溶剂, 柱层析分离得纯的产品.

### 2.4 2-对氯苯基-3-( $\beta$ -三甲硅基乙烯基)环氧乙烷(**3a**)

*cis*-**3a**:  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.02 (9H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), 3.75 (1H, dd,  $J_1 = 8.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 4.0\text{Hz}$ , 3-CH), 4.33 (1H, d,  $J = 4.0\text{Hz}$ , 2-CH), 5.67 (1H, dd,  $J_1 = 8.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 18.0\text{Hz}$ ,  $\alpha$ -H), 6.33 (1H,  $J = 18.1\text{Hz}$ ,  $\beta$ -H), 7.42

(4H, m, Ar-H). *trans*-**3a**:  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.13 (9H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), 3.47 (1H, dd,  $J_1 = 8.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 2.0\text{Hz}$ , 3-CH), 3.80 (1H, d,  $J = 2.0\text{Hz}$ , 2-CH), 5.95 (1H, dd,  $J_1 = 8.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 18.0\text{Hz}$ ,  $\alpha$ -H), 6.32 (1H,  $J = 18.1\text{Hz}$ ,  $\beta$ -H), 7.41 (4H, m, Ar-H).

### 2.5 2-苯基-3-( $\beta$ -三甲硅基乙烯基)环氧乙烷(**3b**)

*cis*-**3b**:  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.02 (9H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), 3.73 (1H, dd,  $J_1 = 8.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 4.0\text{Hz}$ , 3-CH), 4.31 (1H, d,  $J = 4.0\text{Hz}$ , 2-CH), 5.68 (1H, dd,  $J_1 = 8.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 18.0\text{Hz}$ ,  $\alpha$ -H), 6.32 (1H,  $J = 18.1\text{Hz}$ ,  $\beta$ -H), 7.37 (5H, m, Ar-H). *trans*-**3b**:  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.13 (9H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), 3.46 (1H, dd,  $J_1 = 8.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 2.0\text{Hz}$ , 3-CH), 3.91 (1H, d,  $J = 2.0\text{Hz}$ , 2-CH), 5.97 (1H, dd,  $J_1 = 8.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 18.0\text{Hz}$ ,  $\alpha$ -H), 6.32 (1H,  $J = 18.1\text{Hz}$ ,  $\beta$ -H), 7.37 (5H, m, Ar-H).

### 2.6 2-对溴苯基-3-( $\beta$ -三甲硅基乙烯基)环氧乙烷(**3c**)

*cis*-**3c**:  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.02 (9H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), 3.75 (1H, dd,  $J_1 = 8.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 4.0\text{Hz}$ , 3-CH), 4.30 (1H, d,  $J = 4.0\text{Hz}$ , 2-CH), 5.65 (1H, dd,  $J_1 = 8.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 18.0\text{Hz}$ ,  $\alpha$ -H), 6.33 (1H,  $J = 18.1\text{Hz}$ ,  $\beta$ -H), 7.35 (2H, d,  $J = 10.0\text{Hz}$ , Ar-H), 7.58 (2H, d,  $J = 10.0\text{Hz}$ , Ar-H). *trans*-**3c**:  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.10 (9H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), 3.43 (1H, dd,  $J_1 = 8.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 2.0\text{Hz}$ , 3-CH), 3.90 (1H, d,  $J = 2.0\text{Hz}$ , 2-CH), 5.92 (1H, dd,  $J_1 = 8.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 18.0\text{Hz}$ ,  $\alpha$ -H), 6.30 (1H,  $J = 18.1\text{Hz}$ ,  $\beta$ -H), 7.30 (2H, d,  $J = 8.5\text{Hz}$ , Ar-H), 7.54 (2H, d,  $J = 8.5\text{Hz}$ , Ar-H).

### 2.7 2-对苯基苯基-3-( $\beta$ -三甲硅基乙烯基)环氧乙烷(**3d**)

*cis*-**3d**:  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.10 (9H, s,  $\text{SiMe}_3$ ), 3.77

(1H, dd,  $J_1 = 8.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 4.0\text{Hz}$ , 3-CH), 4.37(1H, d,  $J = 4.0\text{Hz}$ , 2-CH), 5.77(1H, dd,  $J_1 = 8.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 18.0\text{Hz}$ ,  $\alpha$ -H), 6.35(1H,  $J = 18.1\text{Hz}$ ,  $\beta$ -H), 7.46(5H, m, Ar-H), 7.72(4H, m, Ar-H). *trans*-**3d**:  $\delta_{\text{H}}$ (CDCl<sub>3</sub>): 0.12(9H, s, SiMe<sub>3</sub>), 3.50(1H, dd,  $J_1 = 8.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 2.0\text{Hz}$ , 3-CH), 3.95(1H, d,  $J = 2.0\text{Hz}$ , 2-CH), 5.98(1H, dd,  $J_1 = 8.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 18.0\text{Hz}$ ,  $\alpha$ -H), 6.34(1H,  $J = 18.1\text{Hz}$ ,  $\beta$ -H), 7.46(5H, m, Ar-H), 7.68(4H, m, Ar-H).

## 2.8 2-(3-吡啶基)-3-( $\beta$ -三甲硅基乙烯基)环氧乙烷(**3e**)

*cis*-**3e**:  $\delta_{\text{H}}$ (CDCl<sub>3</sub>): 0.05(9H, s, SiMe<sub>3</sub>), 3.77(1H, dd,  $J_1 = 8.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 4.0\text{Hz}$ , 3-CH), 4.31(1H, d,  $J = 4.0\text{Hz}$ , 2-CH), 5.58(1H, dd,  $J_1 = 8.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 18.0\text{Hz}$ ,  $\alpha$ -H), 6.32(1H,  $J = 18.1\text{Hz}$ ,  $\beta$ -H), 7.31(1H, m, Ar-H), 7.58(1H, m, Ar-H), 8.62(2H, m, Ar-H). *trans*-**3e**:  $\delta_{\text{H}}$ (CDCl<sub>3</sub>): 0.15(9H, s, SiMe<sub>3</sub>), 3.42(1H, dd,  $J_1 = 8.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 2.0\text{Hz}$ , 3-CH), 3.89(1H, d,  $J = 2.0\text{Hz}$ , 2-CH), 5.89(1H, dd,  $J_1 = 8.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 18.0\text{Hz}$ ,  $\alpha$ -H), 6.32(1H,  $J = 18.1\text{Hz}$ ,  $\beta$ -H), 7.33(1H, m, Ar-H), 7.58(1H, m, Ar-H), 8.63(2H, m, Ar-H).

## 2.9 2-(2-萘基)-3-( $\beta$ -三甲硅基乙烯基)环氧乙烷(**3f**)

*cis*-**3f**:  $\delta_{\text{H}}$ (CDCl<sub>3</sub>): 0.09(9H, s, SiMe<sub>3</sub>), 3.82(1H, dd,  $J_1 = 8.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 4.0\text{Hz}$ , 3-CH), 4.47(1H, d,  $J = 4.0\text{Hz}$ , 2-CH), 5.75(1H, dd,  $J_1 = 8.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 18.0\text{Hz}$ ,  $\alpha$ -H), 6.36(1H,  $J = 18.1\text{Hz}$ ,  $\beta$ -H), 7.55(3H, m, Ar-H), 7.59(4H, m, Ar-H). *trans*-**3f**:  $\delta_{\text{H}}$ (CDCl<sub>3</sub>): 0.15(9H, s, SiMe<sub>3</sub>), 3.60(1H, dd,  $J_1 = 8.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 2.0\text{Hz}$ , 3-CH), 4.10(1H, d,  $J = 2.0\text{Hz}$ , 2-CH), 6.02(1H, dd,  $J_1 = 8.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 18.0\text{Hz}$ ,  $\alpha$ -H), 6.37(1H,  $J = 18.1\text{Hz}$ ,  $\beta$ -H), 7.52(3H, m, Ar-H), 7.59(4H, m, Ar-H).

## 2.10 2-对氯苯基-3-( $\beta$ -三甲硅基乙烯基)环氧乙烷(**3g**)

*cis*-**3g**:  $\delta_{\text{H}}$ (CDCl<sub>3</sub>): 0.11(9H, s, SiMe<sub>3</sub>), 3.61(1H, dd,  $J_1 = 8.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 4.0\text{Hz}$ , 3-CH), 4.18(1H, d,  $J = 4.0\text{Hz}$ , 2-CH), 5.45(1H, dd,  $J_1 = 8.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 18.0\text{Hz}$ ,  $\alpha$ -H), 6.21(1H,  $J = 18.1\text{Hz}$ ,  $\beta$ -H), 6.98(2H, m, Ar-H), 7.21(2H, m, Ar-H). *trans*-**3g**:  $\delta_{\text{H}}$ (CDCl<sub>3</sub>): 0.10(9H, s, SiMe<sub>3</sub>), 3.28(1H, dd,  $J_1 = 8.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 2.0\text{Hz}$ , 3-CH), 3.77(1H, d,  $J = 2.0\text{Hz}$ , 2-CH), 5.82(1H, dd,  $J_1 = 8.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 18.0\text{Hz}$ ,  $\alpha$ -

H), 6.21(1H,  $J = 18.1\text{Hz}$ ,  $\beta$ -H), 6.93(2H, m, Ar-H), 7.54(2H, m, Ar-H).

## 2.11 2-环己基-3-( $\beta$ -三甲硅基乙烯基)环氧乙烷(**3h**)

*cis*-**3h**:  $\delta_{\text{H}}$ (CDCl<sub>3</sub>): 0.08(9H, s, SiMe<sub>3</sub>), 1.15(6H, m, 环己基-H), 1.61(4H, m, 环己基-H), 2.17(1H, m, 环己基-H), 2.70(1H, dd,  $J_1 = 8.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 4.0\text{Hz}$ , 3-CH), 3.35(1H, dd,  $J_1 = 6.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 4.0\text{Hz}$ , 2-CH), 6.07(1H, dd,  $J_1 = 8.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 18.0\text{Hz}$ ,  $\alpha$ -H), 6.21(1H,  $J = 18.1\text{Hz}$ ,  $\beta$ -H). *trans*-**3h**:  $\delta_{\text{H}}$ (CDCl<sub>3</sub>): 0.08(9H, s, SiMe<sub>3</sub>), 2.22(6H, m, 环己基-H), 2.74(4H, m, 环己基-H), 3.66(1H, dd,  $J_1 = 8.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 2.0\text{Hz}$ , 3-CH), 4.20(1H, dd,  $J_1 = 6.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 2.0\text{Hz}$ , 2-CH), 5.79(1H, dd,  $J_1 = 8.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 18.0\text{Hz}$ ,  $\alpha$ -H), 6.18(1H,  $J = 18.1\text{Hz}$ ,  $\beta$ -H).

## 2.12 2-对氯苯基-3-乙烯基环氧乙烷(**6a**)

*cis*-**6a**:  $\delta_{\text{H}}$ (CDCl<sub>3</sub>): 3.41(1H, m, 3-CH), 3.90(1H, d,  $J = 4.0\text{Hz}$ , 2-CH), 5.16(3H, m, 烯-H), 7.05(4H, m, Ar-H). *trans*-**6a**:  $\delta_{\text{H}}$ (CDCl<sub>3</sub>): 3.06(1H, dd,  $J_1 = 6.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 2.0\text{Hz}$ , 3-CH), 3.35(1H, d,  $J = 2.0\text{Hz}$ , 2-CH), 5.16(3H, m, 烯-H), 7.05(4H, m, Ar-H).

## 2.13 2-苯基-3-乙烯基环氧乙烷(**6b**)

*cis*-**6b**:  $\delta_{\text{H}}$ (CDCl<sub>3</sub>): 3.40(1H, m, 3-CH), 3.95(1H, d,  $J = 4.0\text{Hz}$ , 2-CH), 5.15(3H, m, 烯-H), 7.05(5H, m, Ar-H). *trans*-**6b**:  $\delta_{\text{H}}$ (CDCl<sub>3</sub>): 3.05(1H, dd,  $J_1 = 6.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 2.0\text{Hz}$ , 3-CH), 3.45(1H, d,  $J = 2.0\text{Hz}$ , 2-CH), 5.15(3H, m, 烯-H), 7.05(5H, m, Ar-H).

## 2.14 2-对溴苯基-3-乙烯基环氧乙烷(**6c**)

*cis*-**6c**:  $\delta_{\text{H}}$ (CDCl<sub>3</sub>): 3.25(1H, m, 3-CH), 3.81(1H, d,  $J = 4.0\text{Hz}$ , 2-CH), 5.05(3H, m, 烯-H), 6.90(2H, d,  $J = 8.5\text{Hz}$ , Ar-H), 7.20(2H, d,  $J = 8.5\text{Hz}$ , Ar-H). *trans*-**6c**:  $\delta_{\text{H}}$ (CDCl<sub>3</sub>): 2.95(1H, dd,  $J_1 = 6.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 2.0\text{Hz}$ , 3-CH), 3.35(1H, d,  $J = 2.0\text{Hz}$ , 2-CH), 5.05(3H, m, 烯-H), 6.90(2H, d,  $J = 8.5\text{Hz}$ , Ar-H), 7.20(2H, d,  $J = 8.5\text{Hz}$ , Ar-H).

## 2.15 2-对苯基苯基-3-乙烯基环氧乙烷(**6d**)

*cis*-**6d**:  $\delta_{\text{H}}$ (CDCl<sub>3</sub>): 3.40(1H, m, 3-CH), 3.96(1H, d,  $J = 4.0\text{Hz}$ , 2-CH), 5.25(3H, m, 烯-H), 7.25(4H, m, Ar-H), 7.30(5H, m, Ar-H). *trans*-**6d**:  $\delta_{\text{H}}$ (CDCl<sub>3</sub>): 3.13(1H, dd,  $J_1 = 6.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 2.0\text{Hz}$ , 3-CH), 3.50(1H, d,  $J = 2.0\text{Hz}$ , 2-CH), 5.26(3H, m, 烯-H), 7.26(4H, m, Ar-H), 7.31(5H, m,

Ar-H).

### 2.16 2-(3-吡啶基)-3-乙烯基环氧乙烷(6e)

*cis*-6e:  $\delta_{\text{H}}$ (CDCl<sub>3</sub>): 3.40(1H, m, 3-CH), 3.97(1H, d,  $J = 4.0\text{Hz}$ , 2-CH), 5.20(3H, m, 烯-H), 7.07(1H, m, Ar-H), 7.30(1H, m, Ar-H), 8.30(2H, m, Ar-H). *trans*-6e:  $\delta_{\text{H}}$ (CDCl<sub>3</sub>): 3.13(1H, dd,  $J_1 = 6.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 2.0\text{Hz}$ , 3-CH), 3.50(1H, d,  $J = 2.0\text{Hz}$ , 2-CH), 5.22(3H, m, 烯-H), 7.09(1H, m, Ar-H), 7.30(1H, m, Ar-H), 8.31(2H, m, Ar-H).

### 2.17 2-(2-萘基)-3-乙烯基环氧乙烷(6f)

*cis*-6f:  $\delta_{\text{H}}$ (CDCl<sub>3</sub>): 3.47(1H, m, 3-CH), 4.12(1H, d,  $J = 4.0\text{Hz}$ , 2-CH), 5.34(3H, m, 烯-H), 7.32(3H, m, Ar-H), 7.62(4H, m, Ar-H). *trans*-6f:  $\delta_{\text{H}}$ (CDCl<sub>3</sub>): 3.22(1H, dd,  $J_1 = 6.0\text{Hz}$ ,  $J_2 = 2.0\text{Hz}$ , 3-CH), 3.67(1H, d,  $J = 2.0\text{Hz}$ , 2-CH), 5.33(3H, m, 烯-H), 7.31(3H, m, Ar-H), 7.64(4H, m, Ar-H).

## References

- (a) A. S. Rao, S. K. Pakniker, J. G. Kitane, *Tetrahedron*, **1983**, 39, 2323.  
(b) K. B. Sharpless, Verehoveven, *Aldrich Acta*, **1979**, 12, 63.
- (a) T. Hudilicky, J. W. Reed, "In *Comprehensive Organic Synthesis*", ed. B. M. Trost, I. Fleming, Pergamon Press, Oxford, **1991**, p. 899.  
(b) S. C. Stephen, *Chem. & Eng. News*, **1994**, 24, 24.
- (a) K. Whang, R. J. Cook, G. Okay, J. K. Cha, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 8985.  
(b) S. Hatakeyama, N. Ochi, S. Takano, *Chem. Pharm. Bull.*, **1993**, 41, 1358.
- (a) T. Hudilicky, X. Tian, K. Konigsberger, J. Rouden, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 4037.  
(b) N. S. Kim, J. R. Choi, J. K. Cha, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 7096.
- (a) K. G. Rasmussen, D. S. Thomsen, K. A. Jorgensen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1995**, 2009.  
(b) A. Hosomi, S. Kohra, Y. Tominaga, M. Ando, H. Sakurai, *Chem. Pharm. Bull.*, **1987**, 35, 3058.  
(c) T. H. Chan, C. J. Li, *Organometallics*, **1990**, 9, 2649.  
(d) G. A. Koppel, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 1507.  
(e) J. C. Paladini, J. Cluete, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1974**, 187, 192.
- (a) R. W. LaRochelle, E. M. Trost, L. Krepski, *J. Org. Chem.*, **1971**, 36, 126.  
(b) M. J. Hatch, *J. Org. Chem.*, **1969**, 35, 2133.  
(c) L. M. Harwood, G. Casy, J. Sherlock, *Synth. Commun.*, **1990**, 20, 1287.  
(d) J. D. Hsi, M. Koreda, *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 3229.  
(e) Z. L. Zhou, Y. Z. Huang, L. L. Shi, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 6598.
- (a) B. M. Trost, R. Larochelle, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 3327.  
(b) J. E. Baldwin, C. H. Armstrong, *Chem. Commun.*, **1970**, 730.
- A. H. Li, L. X. Dai, X. L. Hou, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 4641.
- Y. G. Zhou, A. H. Li, X. L. Hou, L. X. Dai, *Chem. Commun.*, **1996**, 1353.
- Y. Tang, Y. Z. Huang, L. X. Dai, Z. F. Chi, L. P. Shi, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 5762.
- (a) H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.*, **1975**, 8, 62.  
(b) E. Vedejs, G. P. Meier, K. A. Snoble, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 2823.
- D. R. Armstrong, M. G. Davidson, D. Meencriff, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 478.

(Ed. XIE Hui-Qin)

(DONG Hua-Zhen)