

$(\mu\text{-RS})(\mu\text{-XMgS})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ 或 $(\mu\text{-LiS})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ 对环氧乙烷、 环氧氯丙烷的亲核开环及 产物的析离、鉴定

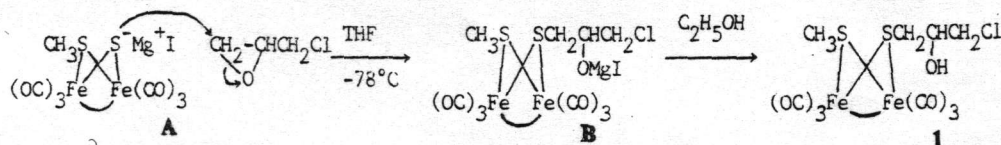
宋礼成 胡青眉 董庆 王京端

(南开大学化学系, 天津 300071)

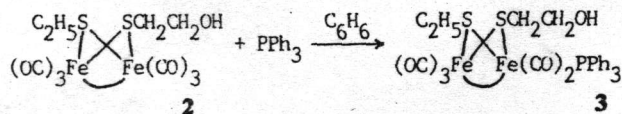
本文表明 $(\mu\text{-RS})(\mu\text{-XMgS})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ ($\text{R}=\text{Me}$, $\text{X}=\text{I}$; $\text{R}=\text{Et}$, $\text{X}=\text{Br}$)或 $(\mu\text{-LiS})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ 能顺利地对外环氧乙烷、环氧氯丙烷进行亲核开环反应, 且开环中间物经原位(in situ)醇解生成四个新 β -羟乙基铁硫配合物: $(\mu\text{-CH}_3\text{S})(\mu\text{-ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ 1, $(\mu\text{-C}_2\text{H}_5\text{S})(\mu\text{-HOCH}_2\text{CH}_2\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ 2, $(\mu\text{-HOCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ 4, $[\mu\text{-ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{S}]_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ 5. 配合物1的结构由元素分析、IR和 ^1H NMR直接证实, 配合物2、4、5的结构是由鉴定其三苯膦衍生物而间接得到证实. 本文还对环氧氯丙烷的开环方向进行了简要讨论.

关键词: 环氧乙烷 环氧氯丙烷 亲核开环 铁硫配合物 三苯膦配体

最近我们曾报道过活泼配合物 $(\mu\text{-CH}_3\text{S})(\mu\text{-IMgS})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ A对环氧乙烷的亲核开环反应, 结果得到 β -羟乙基铁硫配合物^[1]. 本文进一步研究了A与环氧氯丙烷的反应, 发现所进行的反应仍然是亲核开环, 而不是氯原子被亲核取代. 同时还发现亲核进攻是发生在位阻较小的环亚甲基碳原子上, 生成开环中间物B, B经醇解得到一种含氯原子的 β -羟乙基配合物1:

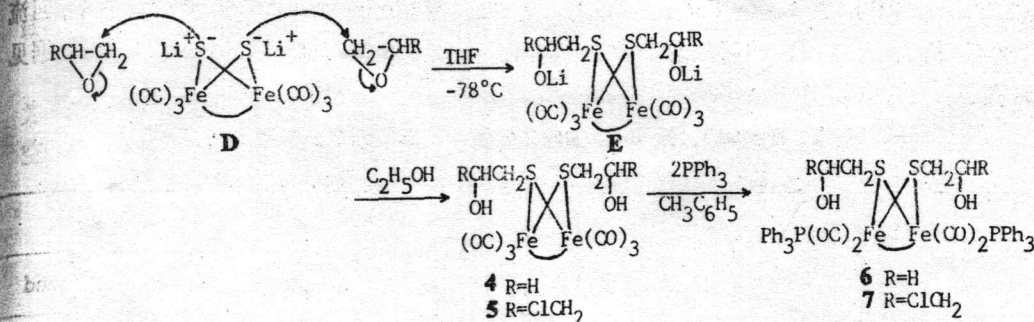


活泼配合物 $(\mu\text{-C}_2\text{H}_5\text{S})(\mu\text{-BrMgS})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ C^[2]是A的类似物, 它同环氧乙烷发生亲核开环, 经醇解后生成 β -羟乙基铁硫配合物2. 2是一种粘稠液体, 很难纯化而直接鉴定, 因此我们把它转化为单三苯膦衍生物3^[3]. 通过鉴定3而间接证实了2的结构.



有趣的是由联硫六羰基二铁同三乙基硼氢化锂制得的双锂衍生物D^[4]可同两分子环氧乙烷或环氧氯丙烷发生亲核开环反应, 中间物E经醇解后得到双 β -羟乙基配合物4和双 γ -氯代

β-羟乙基配合物 5。这两个新配合物也是粘稠液体, 难于纯化, 本文将其转化为双三苯膦衍生物 6 和 7⁽⁵⁾, 从而获得满意的结构表征数据。



实 验

合成反应均在高纯氮保护下进行。溶剂 THF, Et₂O, 甲苯经二苯酮 / Na 蒸馏纯化, μ-S₂Fe₂(CO)₆⁽⁴⁾, 格氏试剂分别按文献方法合成。环氧乙烷、环氧氯丙烷、三苯膦为 C.P. 级商品。三乙基硼氢化锂为 Alderich Chemical Co. 产品。柱层硅胶 ~300 目, MS, IR, ¹HNMR 分别用 HP5988GC / MS SYSTEM 质谱仪、IR-408 红外光谱仪、JNMPMX 60 Si 及 JEOLFX 90 Q 型核磁共振仪测定, 碳氢含量用 204 型分析仪测定, 氯含量用燃烧容量法测定, 熔点未经校正。

一. (μ-CH₃S)(μ-ClCH₂CH(OH)CH₂S)Fe₂(CO)₆ 1 的制备

在 N₂ 气保护下, 将 1g(2.91mmol) μ-S₂Fe₂(CO)₆ 及 75ml THF 加入到 250ml 两口瓶中, 用丙酮-干冰浴将反应物冷至 -78℃。开动电磁搅拌, 用针筒慢慢滴加 CH₃MgI 乙醚溶液至反应混合物呈翠绿色。继续搅拌 15min, 加入 1ml 环氧氯丙烷和 1ml 乙醇, 反应物迅速变红, 0.5h 后移去冷浴, 在室温下再搅拌 2h。减压除去溶剂, 剩余物用石油醚-二氯甲烷提取, 提取液进行柱层分离。先用石油醚, 然后用乙醚冲洗, 收集红色色带。减压除去溶剂, 真空干燥, 过夜固化, 得柱色谱纯棕黄色固体 1, 再经石油醚-二氯甲烷重结晶制得分析纯产品。其部分物理常数, 分析数据列于表 1 和表 2。

二. (μ-CH₃CH₂S)(μ-HOCH₂CH₂S)Fe₂(CO)₆ 2 和

(μ-CH₃CH₂S)(μ-HOCH₂CH₂S)Fe₂(CO)₅PPh₃ 3 的制备

通过上述方法, 用 C₂H₅MgBr 代替 CH₃MgI, 用环氧乙烷代替环氧氯丙烷则制得柱色谱纯配合物 2, 为红色粘稠液体。将制得的 0.93g(2.23mmol) 2, 0.66g(2.52mmol) PPh₃ 和 50ml 苯置于 250ml 两口瓶中, 在 N₂ 气保护下回流 6h, 冷至室温, 减压除去溶剂, 残余物用石油醚-二氯甲烷提取, 提取液进行柱层分离, 先用石油醚, 后用乙醚冲洗, 收集红色色带。减压除去溶剂, 真空干燥得 3。3 可由石油醚-二氯甲烷重结晶, 其部分物理常数和数据分析数据见表 1 和表 2。

三. (μ-HOCH₂CH₂S)₂Fe₂(CO)₆ 4, [μ-ClCH₂CH(OH)CH₂S]₂Fe₂(CO)₆ 5,

(μ-HOCH₂CH₂S)₂Fe₂(CO)₄(PPh₃)₂ 6 和 [μ-ClCH₂CH(OH)CH₂S]₂Fe₂(CO)₄(PPh₃)₂ 7 的制备

在 N₂ 气保护下, 将 1g(2.91mmol) μ-S₂Fe₂(CO)₆ 及 75ml THF 加入到 250ml 两口瓶中, 用丙酮-干冰浴将反应物冷至 -78℃, 开动电磁搅拌, 用针筒慢慢滴加 6ml 1mol·l⁻¹ 的 LiBHEt₃ 乙醚溶液, 搅拌 15min, 加入 2ml 环氧乙烷或 1ml 环氧氯丙烷和 1ml 乙醇。反应物变红后, 搅拌 0.5h, 移去冷浴, 在室温下继续搅拌 2h。减压除去溶剂, 剩余物用石油醚-二氯甲烷提取, 提取液

进行柱层分离,先用石油醚,然后用乙醚冲洗,收集红色色带。减压除去溶剂,真空干燥得柱色谱纯配合物 4 或 5。在 N_2 气保护下,将 0.44g(1.01mmol) 4 或 0.62g(1.17mmol) 5, 0.60g(2.29mmol) PPh_3 或 0.67g(2.56mmol) PPh_3 及 50ml 甲苯分别加入到 250ml 两口瓶中,回流 6-8h,然后用和制备 3 相同的后处理步骤,则制得分析纯 6 和 7,其部分物理常数和分析数据见表 1 和表 2。

表 1 配合物 1、3、6、7 的物理常数、产率及碳氢分析数据

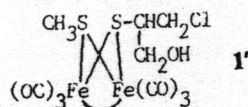
Table 1 Physical Constants, Yields and C/H Analysis Data of 1, 3, 6, 7

complexes	m.p ($^{\circ}C$)	Yields (%)	C%		H%	
			calcd.	found	calcd.	found
1	80 (dec. with colour change)	75	26.55	26.54	2.00	1.89
3	135-137	80	49.72	50.11	3.86	3.87
6	164-166	72	58.56	58.24	4.47	4.38
7	153-155	40	55.28	55.09	4.24	4.20

结果和讨论

如前所述,本文合成了 β -羟乙基铁硫配合物 1、2、4、5,单三苯膦衍生物 3 以及双三苯膦衍生物 6 和 7。在这七个新配合物中,配合物 1、3、6、7 的结构可经元素分析、IR 和 1H NMR 直接证实(1 还经质谱证实, m/z : 423.80 [M^+-CO , 3.55%], 395.75 [M^+-2CO , 12.12%], 367.80 [M^+-3CO , 12.34%], 339.80 [M^+-4CO , 22.49%], 311.90 [M^+-5CO , 18.86%], 283.95 [M^+-6CO , 29.71%], 232.90 [$CH_3SFe_2SCH_2CHCH_2^+$, 5.98%], 176.00 [$Fe_2S_2^+$, 100%]),而配合物 2、4、5 的结构是随相应三苯膦衍生物 3、6、7 的结构得到证实而被间接证实。关于用衍生物来证明母体配合物结构的这种方法,在文献中并不乏其例^[6]。

产物 1 和 7 的含氯分析结果(1, Cl% 计算值 7.83, 测定值 8.62; 7, Cl% 计算值 7.09, 测定值 7.80。)尽管受分析方法的限制,误差范围较大,但足以说明 A 及 D 与环氧氯丙烷发生的是亲核开环,而不是氯原子被取代的反应。至于 A 和 D 使环氧氯丙烷开环的方向,原则上应有两种,一种是亲核试剂进攻环亚甲基碳原子,若以 A 反应为例,生成配合物 1;另一种是进攻与氯甲基相连的环碳原子,这时则生成配合物 1'。



那么产物结构是 1 还是 1', 这主要可根据 1H NMR 数据来判断。该产物的 1H NMR 谱图包含四组共振吸收峰:甲组在 $\delta_{1.56}, \delta_{2.04}$ 有两个单峰;乙组在 $\delta_{2.16}-2.61$ 为多峰;丙组在 $\delta_{3.40}-3.68$ 为宽峰;丁组在 $\delta_{3.74}-4.00$ 为宽峰。四组峰面积比为 3:3:2:1, 所以只有结构 1 与这种 1H NMR 数据相符。其峰的归属已列于表 2。倘若产物结构是 1', 那么在 $\delta_{3.74}-4.00$ (属于与氧相连的碳原子上氢的吸收

围)应显示 2 个氢的吸收峰($CH_2ClCHCH_2OH$),在 $\delta_{2.16-2.61}$ (一般属于与硫相连的碳原子上的氢或羟基氢的吸收范围)⁽⁷⁾ 应显示 2 个氢的吸收峰($CH_2ClCHCH_2OH$),它们的吸收峰面积之比应为 2:2, 这与积分比是 1:3 的事实相违。由此可见, A 或 D 同环氧氯丙烷的开环反应方向取决于空间因素, 即 A 或 D 优先进攻空间位阻较小的环亚甲基碳原子, 得到结构为 1 及 5 的产物。

表 2 配合物 1、3、6、7 的 IR 及 ¹HNMR 数据Table 2 IR and ¹HNMR Data of 1, 3, 6, 7

complexes	IR $\nu_{max}(cm^{-1})$		¹ HNMR $\delta(ppm, TMS, CDCl_3)$
	$\nu_{C=O}$	ν_{O-H}	
1	1980(vs)	3440(br.)	1.56, 2.04 (s, s, 3H, a-CH ₃ , e-CH ₃)
	2030(vs)		2.16-2.61(m, 3H, SCH ₂ CHCH ₂ Cl OH
	2055(s)		3.40-3.68(br., 2H, SCH ₂ CHCH ₂ Cl OH OH
			3.74-4.00(br., 1H, SCH ₂ CHCH ₂ Cl)
3	1930(s)	3420(br.)	0.77-2.67(m, 8H, CH ₃ CH ₂ S, HOCH ₂ CH ₂ S)
	1950(vs)		
	1980(vs)		3.10-3.76(m, 2H, HOCH ₂ CH ₂ S)
	2020(vs)		7.53-7.97 (m, 15H, (C ₆ H ₅) ₃)
6	1928(vs)	3432(br.)	0.43-2.26 (m, 6H, (OH) ₂ , (CH ₂ CH ₂ OH) ₂)
	1989(vs)		2.57-3.20 (m, 4H, (CH ₂ CH ₂ OH) ₂)
	2042(s)		7.54 (s, 30H, (C ₆ H ₅) ₆)
7	1926(vs)	3431(br.)	0.81-2.15 (m, 4H, C(CH ₂ CHCH ₂ Cl) ₂)
	1988(vs)		1.10-1.45 (br., 2H, (OH) ₂)
	2043(s)		2.50-3.42 (m, 6H, (CH ₂ CHCH ₂ Cl) ₂ OH
			7.27-7.90 (m, 30H, (C ₆ H ₅) ₆)

最后应当指出, 在配合物 2 的单三苯膦衍生物 3 中, PPh₃ 处于铁-铁弯键的反位, 即 PPh₃ 取代了配合物 2 中与铁原子以直立键相连的那个羰基; 而在配合物 4 和 5 的双三苯膦衍生物 6 和 7 中, 两个 PPh₃ 配体则分别取代两个铁原子上所连的两个直立羰基。关于直立羰基优先(相对平伏羰基而言)被 PPh₃ 取代的这种现象在文献中业已很好地被确立⁽⁸⁻¹⁰⁾。

参 考 文 献

- (1) Song, L.C., Wang, R.J., Hu, Q.M., Wang, H.G., *Chem. J. Chinese Univ. (English edition)*, 4, 38 (1988).

- (2) 宋礼成、胡青眉、单志兴、王积涛, 中国科学, B辑, 6, 594 (1987).
- (3) 宋礼成、胡青眉、王积涛, 高等学校化学学报, 6, 995 (1985).
- (4) Seyferth, D., Henderson, R.S., Song L.-C., *Organometallics*, 1, 125 (1982).
- (5) 宋礼成、胡青眉, 无机化学, 4, 35 (1988).
- (6) Seyferth, D., Archer, C.M., *Organometallics*, 5, 2572 (1986).
- (7) Dyer, J.R., *Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds* Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J. 1965.
- (8) Crow, J.P., Cullen, W.R., *Can. J. Chem.* 49, 2948 (1971).
- (9) Beer, J.A., de Haines, R.J., Greatrex, R., Greenwood, N.N., *J. Chem. Soc., (A)*, 3271 (1971).
- (10) 宋礼成等, 化学学报, 44, 558 (1986).

NUCLEOPHILIC RING-OPENING OF ETHYLENE OXIDE AND EPICHLOROHYDRIN BY $(\mu\text{-RS})(\mu\text{-XMgS})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ OR $(\mu\text{-LiS})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ ISOLATION AND CHARACTERIZATION OF THE CORRESPONDING PRODUCTS

Song Licheng Hu Qingmei Dong Qing Wang Jingduan

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

It has been found that β -hydroxyethyl Fe-S complexes can be prepared through nucleophilic ring-opening reaction of ethylene oxide and epichlorohydrin by $(\mu\text{-RS})(\mu\text{-XMgS})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ ($\text{R} = \text{Me}$, $\text{X} = \text{I}$; $\text{R} = \text{Et}$, $\text{X} = \text{Br}$) or $(\mu\text{-LiS})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, followed by in situ alcoholysis of the intermediates. The β -hydroxyethyl Fe-S complexes prepared by this method are $(\mu\text{-CH}_3\text{S})(\mu\text{-ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{S})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ 1, $(\mu\text{-C}_2\text{H}_5\text{S})(\mu\text{-HOCH}_2\text{CH}_2\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ 2, $(\mu\text{-HOCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ 4 and $[\mu\text{-ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{S}]_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ 5. The structures of complexes 2, 4 and 5 have been indirectly confirmed by PPh_3 -substituted derivatives 3, 6 and 7, whereas the structure of complex 1 directly confirmed by elemental analysis, IR and $^1\text{HNMR}$ spectroscopy. In addition, the ring-opening direction of epichlorohydrin has also been discussed briefly.

Keywords: ethylene oxide epichlorohydrin nucleophilic ring-opening
Fe-S complex PPh_3 ligand