

大位阻取代环戊二烯基钛、锆衍生物

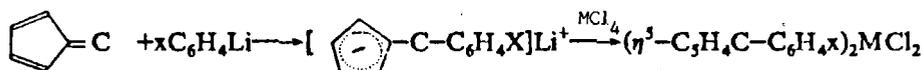
陈寿山* 姚文庆

(南开大学元素有机化学研究所, 天津 300071)

通过 6,6-二烷基富烯与芳基锂及四氯化钛、锆反应, 合成了十九个具有明显立体电子效应的双(取代环戊二烯基)钛、锆衍生物, 研究了它们的立体结构和¹H NMR 谱。

关键词: 二烷基富烯 取代环戊二烯 加成 位阻 钛化合物

四氢铝锂^(1,2)、有机锂⁽³⁻⁵⁾与 6,6-二烷基富烯环外双键的还原、加成或 6-位碳上甲基或亚甲基活性 α-氢反应⁽⁶⁾是形成大位阻的手性或非手性以及烯基取代环戊二烯基阴离子最为方便的方法, 利用这些阴离子同 IV 族过渡金属氯化物反应可制得较大位阻的手性或非手性取代环戊二烯基或烯基环戊二烯基金属衍生物。本文报道通过苯基锂, 对、间甲苯基锂和对甲氧苯基锂同 6,6-二烷基富烯的环外双键加成反应, 形成十三个加成产物芳烷基环戊二烯基锂与四氯化钛、锆反应, 合成了十九个具有较大位阻的含或不手性碳的叔芳烷基环戊二烯基钛、锆衍生物。



式中 M=Ti, R=R'=CH₃, X=H(1)⁽³⁾, p-CH₃(2), m-CH₃(3), p-CH₃O(4); R=CH₃, R'=C₂H₅, X=H(5), p-CH₃(6); R=R'=C₂H₅, X=H(7), p-CH₃(8); RR'=(CH₂)₃, X=H(9), p-CH₃(10), m-CH₃(11), p-CH₃O(12); M=Zr, R=R'=CH₃, X=H(13)⁽³⁾, p-CH₃(14), m-CH₃(15); R=Cl₃, R'=C₂H₅, X=H(16), p-CH₃(17), R=R'=C₂H₅, X=H(18); R=CH₃, R'=C₃H_{7-n}, X=p-CH₃(19)。除了化合物 1 和 13 外, 其他化合物皆未见文献报道。新合成化合物的元素分析、物理和¹H NMR 数据列在表 1 和 2。

实 验

反应在氮气保护下进行, 溶剂均经除水重蒸馏, ¹H NMR 谱用 FX-90Q 型仪测记, 频率 89.5MHz, 溶剂为 CDCl₃, 内标为 TMS, 有机锂浓度用酸碱中和法标定, 酚酞为指示剂。

1. 6,6-二烷基富烯与芳基锂的反应

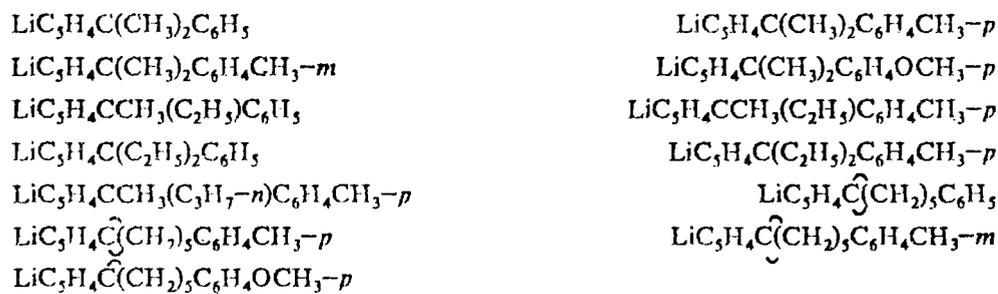
在冰浴冷却和搅拌下, 于 15-20min 内将 0.02mol 6,6-二烷基富烯⁽⁷⁾ 在 10ml 无水乙醚溶

本文于1988年10月26日收到。

国家自然科学基金委员会资助项目。

* 通讯联系人

液滴加到含有 0.02mol 芳基锂⁽⁸⁾ 的 20-25ml 乙醚溶液中, 然后反应混合物在室温搅拌 0.5-3h 至富烯的淡黄色消失, 由前述的富烯制得如下十三个芳烷基环戊二烯基锂的白色悬浮液.



2. 取代环戊二烯基锂、锆衍生物的合成

在室温和搅拌下, 将上述制备的取代环戊二烯基锂悬浮液在 15-20min 内滴加到 0.01mol 四氯化钛或四氯化锆与 10ml 苯的混合物中, 然后反应混合物继续搅拌 30min, 小心地滴加入稀盐酸, 再搅拌 15min, 分出水层, 有机层水洗至中性, 硫酸钠干燥, 滤液蒸除溶剂至剩余物约为 5-7ml 左右, 加入 10ml 石油醚(60-90°), 混合物于冰浴中冷却, 滤出析出的固体物并用甲苯-石油醚重结晶, 得到表 1 化合物.

在同样条件下, 邻甲苯基锂可与 6, 6-二烷基富烯发生加成反应, 形成的邻甲苯基叔烷基环戊二烯基锂同四氯化钛、锆反应, 未得到目的产物.

表 1 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CRR}'\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$)₂MCl₂ 的物理数据

Table 1 Physical Data of ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CRR}'\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$)₂MCl₂

compound	colour	yield (%)	m.p. (°C)	elemental analysis(%)					
				C		H		Cl	
				calcd.	found	calcd.	found	calcd.	found
1	red	38.8	213-214	69.29	69.36	6.19	6.27	14.64	14.40
2	red	48.7	223-224	70.19	70.41	6.63	6.71	13.84	14.08
3	red	47.7	153-154	70.19	70.08	6.63	6.58	13.84	13.79
4	brown-red	35.5	178-179	66.06	65.99	6.24	6.13	13.03	13.13
5	brown-red	49.4	166-167	70.19	69.99	6.62	6.81	13.84	13.87
6	brown-red	35.1	175-176	70.99	70.65	7.02	7.20	13.12	13.14
7	brown-red	43.3	177-178	70.99	71.31	7.02	7.42	13.12	13.04
8	red	36.3	201-202	71.71	71.76	7.38	7.27	12.44	13.01
9	brown-red	38.9	206-207	72.22	72.32	6.72	6.69	12.57	12.63
10	red	34.5	188-189	72.86	72.78	7.08	7.17	11.97	12.07
11	red	66.4	178-179	72.86	72.48	7.08	7.22	11.97	12.11
12	red	48.3	117-119	69.13	69.32	6.72	6.81	11.36	11.28
13	white	68.2	210-212	63.64	63.51	5.60	5.70	13.44	13.57
14	white	59.0	206-208	64.74	64.51	6.12	6.03	12.77	12.87
15	white	69.3	192-194	64.74	64.44	6.12	6.07	12.77	12.50
16	white	56.0	200-204	64.74	64.68	6.12	6.14	12.77	12.47
17	white	61.0	195-197	65.75	65.87	6.51	6.59	12.16	12.51
18	white	47.6	184-186	65.75	65.68	6.51	6.43	12.16	12.26
19	white	29.3	191-192	66.70	66.47	6.86	6.67	11.60	11.49

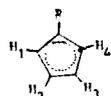
表2 $(\eta^5-C_5H_4CRR'C_6H_4X)_2MCl_2$ 的 1H NMR 数据(δ ,ppm)
 Table 2 1H NMR Data of $(\eta^5-C_5H_4CRR'C_6H_4X)_2MCl_2$ (δ ,ppm)

compound	C_5H_4 (m)		$\Delta\delta_{C_5H_4}$	R		R'		Ar (m)	CH_3 (s)	
1	6.43	6.08	0.35	1.72(s)				7.24		
2	6.39	6.02	0.37	1.66(s)				7.08	2.21	
3	6.40	6.03	0.37	1.68(s)				7.01	2.25	
4	6.44	6.03	0.38	1.68(s)				6.97	3.70	
5	6.66	6.45	1.42	1.70(s)		2.41(q)	0.62(t)	7.26		
	6.28	6.11								
	5.60	5.24								
6	6.66	6.46	1.41	1.65(s)		2.13(q)	0.61(t)	7.10	2.25	
	6.28	6.10								
	5.68	5.25								
7	6.18	5.20	0.98	2.34(q)	0.62(t)	1.95(q)	0.54(t)	7.29		
8	6.28	5.44	1.04	2.33(q)	0.54(t)	1.96(q)	0.54(t)	7.24	2.28	
9	6.30	5.54	0.76	2.80-2.50	2.07-1.72	1.62-1.06(m)		7.31		
10	6.24	5.42	0.72	2.72-2.43	2.00-1.67	1.57-1.05(m)		7.13	2.24	
11	6.25	5.42	0.72	2.72-2.43	2.00-1.67	1.57-1.05(m)		7.08	2.27	
12	6.26	5.56	0.70	2.73-2.46	2.10-1.78	1.72-1.06(m)		7.04	3.74	
13	6.33	5.99	0.34	1.78(s)				7.20		
14	6.33	6.01	0.32	1.76(s)				7.06	2.29	
15	6.27	5.93	0.34	1.70(s)				6.94	2.25	
16	6.27	6.07	0.79	1.68(s)		2.13(q)	0.65(t)	7.18		
	5.95	5.48								
17	6.26	6.04	0.73	1.65(s)		2.10(q)	0.61(t)	7.65	2.23	
	5.94	5.53								
18	6.20	5.15	0.83	2.25(q)	0.56(t)	1.94(q)	0.56(t)	7.34		
19	6.39	6.13	1.18	1.69(s)		1.88(m)	1.04(m)	0.77(m)	7.05	2.25
	5.89	5.21								

结果与讨论

在本文所述条件下, 芳基叔烷基环戊二烯基锂与四氯化钛、锆的反应显示了一定的位阻效应。其位阻随钛、锆离子半径的增大而减弱, 相应化合物的收率是锆大于钛的, 在乙醚中, 邻甲苯基锂可与 6, 6-二烷基富烯发生加成反应, 形成邻甲苯基叔烷基环戊二烯基锂, 由于邻甲苯基的位阻, 这些阴离子与四氯化钛、锆反应皆未制得相应化合物。

在 1H NMR 谱中, 单取代的简单烷基环戊二烯基质子化学位移 ($\delta_{C_5H_4}$) 在 6.20-6.60ppm 之间呈两组多重峰或一组多重峰⁽⁹⁻¹⁰⁾。本文首次报道大位阻芳基烷基环戊二烯基钛、锆化合物中, 环上取代基的对称性, 立体位阻和钛、锆对环和取代烷基质子化学位移的影响, 表 2 表明, 由于环上引入了较大体积的取代基, 降低了五员环的对称性, 其四个质子成为磁不等价的, 其标记如下所示。



当环上取代基 R 为对称基团时, 例如 $R = R' = C(CH_3)_3$ (化合

物 1-4, 13-15), C_2H_5 (化合物 7, 8, 18), $(CH_2)_5$ (化合物 9-12), 由于环旋转的作用, H_1 与 H_4 及 H_2 与 H_3 两两处于相同化学环境中, 呈现局部对映位移关系, 其化学位移仍呈两组峰, 这类

化合物的 $\delta_{C,H}$ 向高场移, 其 $\Delta\delta_{C,H}$ 值随 6-位碳上 R 和 R' 立体效应的增大而增大, 在 $R=R'=\text{CH}_3$, C_2H_5 及 $\text{RR}'=(\text{CH}_2)_5$ 化合物中, 其 $\Delta\delta_{C,H}$ 分别为 0.32-0.35, 0.73-1.04 和 0.70-0.76ppm. 表明环质子两组化学位移的一组随取代基位阻愈大, 愈向高场移, 含手性取代基的化合物, 由于环上较大体积手性取代基的影响, 环上四个氢成为磁性和化学不等价的质子, 一般呈现四或六组不同环质子共振状态, 化学位移既向高场, 亦向低场移, 例如钛化合物 5 和 6 ($R=\text{CH}_3$, $R'=\text{C}_2\text{H}_5$, $X=\text{H}$, $p\text{-CH}_3$) 的环质子化学位移裂分为六组峰, 其 $\Delta\delta_{C,H}$ 为 1.41-1.42ppm. 离子半径较大的锆化合物 16, 17, 19 ($R=\text{CH}_3$, $R'=\text{C}_2\text{H}_5$, $X=\text{H}$, $p\text{-CH}_3$; $R=\text{CH}_3$, $R'=n\text{-C}_3\text{H}_7$, $X=p\text{-CH}_3$), 空间拥挤程度减弱, 环质子化学位移裂分为四组峰, 其 $\Delta\delta_{C,H}$ 分别为 0.73-0.79 和 1.18ppm, 即 $\Delta\delta_{C,H}$ 值随 R' 体积的增大而增大. 同样与手性碳相连的乙基和正丙基的 $-\text{CH}_2$ 和 CH_3 的质子亦处在不同的构象, 化学位移裂分为两组峰, 且随金属离子半径的增大, 裂分程度降低.

参 考 文 献

- [1] Tirouflet, J., Dormond, A., *Tetrahedron Lett.*, 257(1973).
- [2] Leblanc, J.L., Moisc, C., *J. Organomet. Chem.*, 120, 65(1976).
- [3] Sullivan, M.F., Little, W.F., *J. Organomet. Chem.*, 8, 277(1967).
- [4] Dormond, A., Tirouflet, J., Le Moigne, F., *J. Organomet. Chem.*, 101, 71(1975).
- [5] Renault, P., Tainturier, G., Gautheron, B., *J. Organomet. Chem.*, 148, 35(1978).
- [6] Couturier, S., Gautheron, B., Tainturier, G., Hebd, C.R. *Acad. Sci., Ser. C284*, 323(1977).
- [7] 陈寿山, 第四届金属有机化学讨论会论文摘要汇编, 第四册, C21, 成都 (1986).
- [8] 陈寿山、张正之、王序昆、刘以寅、张增佑, 金属有机化合物合成手册, 化学工业出版社, (1986).
- [9] 陈寿山、刘启旭、王积涛, 结构化学, 2, 145(1983).
- [10] 陈寿山、魏荣宝、王积涛, 中国科学 (B), 2, 792(1984).

HIGHER STERIC HINDRANCE SUBSTITUTED TITANOCENE AND ZIRCONOCENE DICHLORIDES.

Chen Shoushan Yao Wenqing

(*Institute of Elemento-Organic Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071*)

Nineteen higher steric hindrance substituted titanocene and zirconocene dichloride have synthesized by the reaction of 6,6-dialkylfulvene with aryllithium followed by treatment with tetrachlorides of titanium and zirconium. Their ^1H NMR and sterestructure are studied.

Keywords: dialkylfulvene substituted cyclopentadiene steric hindrance addition
titanium compound