

## 不饱和取代环戊二烯基钛衍生物的合成和反应

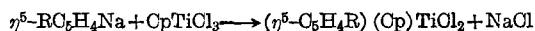
陈寿山\* 李金山 王积涛

(南开大学元素有机化学研究所, 天津)

利用不同方法合成了烯丙基、环戊烯-[2]-基、甲基(或乙基)环戊烯-[2]-基、环己烯-[2]-基和环己基等不饱和取代茂基茂基二卤化钛。烯丙基茂基钛衍生物中的环上烯丙基呈现正常的亲电加成反应, 它们与 HBr, Br<sub>2</sub>, ICl 和 IBr 反应生成对应的卤代衍生物。

Sullivan 等<sup>[1]</sup>和 Besancon 等<sup>[2~5]</sup>曾合成了烷基(或苯基)茂基茂基钛和铪衍生物。有关烯基茂基金属衍生物, 文献仅载有苯乙烯基茂基钛、铪、锆以及乙烯基茂基钛衍生物<sup>[6, 7]</sup>。

我们利用烯基(或环烯基)茂基钠与茂基三氯化钛的反应, 合成了一些新的烯基(或环烯基)茂基茂基二氯化钛(1a~f)(见表 1)。

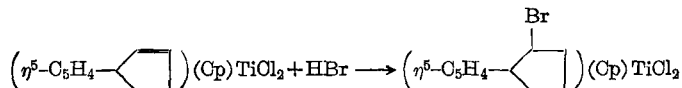
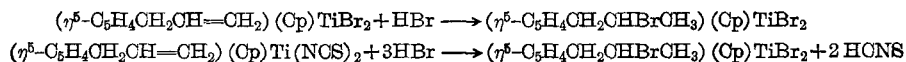


1

式中 Cp =  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ;

在酸性介质中, 1 与  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  反应生成二氟化物  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{Cp})\text{TiF}_2$  (2)<sup>[8]</sup>; 与硫氰酸钾反应生成硫氰基衍生物  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{Cp})\text{Ti}(\text{NCS})_2$  (3); 与苯基锂反应生成二苯基衍生物, 后者未经分离可被氢溴酸酸解为二溴物  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{Cp})\text{TiBr}_2$  (4)。

不饱和取代茂基茂基二卤(或二硫氰基)化钛的环上烯键呈现正常的亲电加成反应。4a 或 3a (R 都是烯丙基)与 HBr 发生烯丙基加成反应, 后者的硫氰基能与溴进行交换反应。1b 与 HBr 亦发生加成反应, 生成 2-溴环戊基茂基钛衍生物(1, R=2-溴环戊基), 在室温或加热条件下, 它们与 HCl 不发生加成反应。



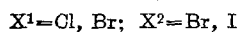
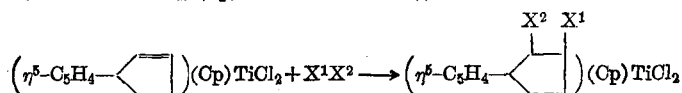
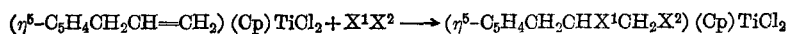
在 1a 的 <sup>1</sup>H NMR 谱上, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> 相应质子共振峰的面积比为 4:2:1:2, 而在 4(R=CH<sub>3</sub>CHBrCH<sub>3</sub>)中 C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CHBrCH<sub>3</sub> 相应质子共振峰的面积比为 4:2:1:3, 说明前者与 HBr 的加成反应按 Markovnikov 规则进行。

Br<sub>2</sub>, ICl 和 IBr 与 1a~c, e, f 的烯键发生加成反应, 但不发生卤素交换反应, 生成

1982 年 5 月 24 日收到。

\* 通讯联系人。

相应的二卤丙基或二卤环烷基茂基茂基钛衍生物:



上述加成反应条件温和、无须加热, 说明 Ti, Cp 以及与 Ti 相连的 Cl 对加成反应无明显影响。

前述反应的结果均列于表 1~3。

表 1 烯基(或环烯基)茂基茂基钛衍生物的数据

(The data of the alkenyl-or cycloalkenyl-cyclopentadienyl-cyclopentadienyltitanium derivatives)

化合物 (Compound)	颜色 (Colour)	收 率 (Yield, %)	m. p. (°C)	元素分析 (Elemental analyses, %)							
				Ti		C		H		X	
				计算值 (Calcd.)	实测值 (Found)	计算值 (Calcd.)	实测值 (Found)	计算值 (Calcd.)	实测值 (Found)	计算值 (Calcd.)	实测值 (Found)
1a	红色	32.9	96~97	16.58	16.46	53.99	54.22	4.85	5.19	24.57	24.56
1b	红色	28.6	78~79	15.21	14.93	57.17	57.19	5.08	5.05	22.54	22.41
1c	桔红	61.1	107~109	14.56	14.28	58.38	58.25	5.47	5.46	21.59	21.75
1d	红色	40.8	197~200	14.47	14.53	58.02	58.43	6.04	6.48	21.45	21.38
1e	红色	67.6	93~95	14.56	14.42	58.38	58.80	5.78	5.66	21.59	21.33
1f	红色	66.0	78~80	13.97	13.77	59.49	59.82	5.83	5.40	20.70	20.68
1g	棕色	75.5	125~127	10.61	10.52	34.57	34.33	3.10	3.48		
1h	红色	67.4	141~143	10.67	10.59	34.76	34.44	3.12	3.48		
1i	红色	62.6	141~142	9.66	9.54	31.46	31.39	2.82	3.18		
1j	棕色	38.5	180~182	12.10	11.98	45.48	45.31	4.29	3.89	38.13	38.07
1k	红色	86.6	121~123	10.09	10.43	37.92	38.06	3.37	3.51		
1l	灰色	71.3	122~124	10.04	9.79	37.71	37.36	3.95	3.75		
1m	灰色	67.3	142~144	9.80	9.65	39.29	39.38	3.68	3.66		
1n	棕色	69.3	118~120	11.30	11.04	48.13	47.68	4.96	5.27		
1o	棕色	55.0	138~139	9.53	9.67	40.58	40.49	3.98	4.23	45.91	45.96
1p	棕色	74.2	216~218	11.68	11.63	46.85	46.38	4.64	4.33		
1q	棕色	63.3	188~190	9.80	9.79	39.29	39.29	3.68	3.66	47.23	47.35
1r	红色	61.2	137~139	9.75	9.77	39.08	38.96	3.66	4.07		
1s	红色	50.0	142~144	8.94	8.51	35.84	35.87	3.36	3.70		
2a	淡黄	87.9	122~124	18.72	18.69	60.96	61.21	5.47	6.04		
2b	淡黄	72.7	118~120	16.99	17.32	63.85	64.08	5.67	5.74		
2c	淡黄	62.5	150~151	16.19	15.90	64.89	65.03	6.08	6.52		
2d	淡黄	78.3	194~196	16.08	15.97	64.45	64.56	6.71	7.13		
3a	红棕	44.3	73~76	14.35	13.99	53.90	53.94	4.19	3.96		
4a	红棕	41.8	74~76	12.68	12.59	41.30	41.42	3.71	3.65	42.31	42.41
4d	棕色	62.1	184~186	11.41	11.36	45.72	45.66	4.76	5.11	38.10	37.92
4t	棕色	91.3	144~146	10.44	10.15	34.02	33.95	3.27	3.28	52.27	52.46

R: a=烯丙基; b=环戊烯-[2]-基; c=环己烯-[2]-基; d=环己基; e=甲基环戊烯-[2]-基; f=乙基环戊烯-[2]-基; g=2-氯-3-碘丙基; h=2, 3-二溴丙基; i=2-溴-3-碘丙基; j=2-溴环戊基; k=2, 3-二溴环戊基; l=2-氯-碘环戊基; m=2, 3-二溴-甲基环戊基; n=2-溴-乙基环戊基; o=2, 3-二溴-乙基环戊基; p=2-溴环己基; q=2, 3-二溴环己基; r=2-氯-3-碘环己基; s=2-溴-3-碘环己基; t=2-溴丙基。

表 2 烯基(或环烯基)茂基茂基钛衍生物的  $^1\text{H}$  NMR 数据 $(^1\text{H}$  NMR data of the alkenyl- or cycloalkenyl-cyclopentadienylcyclopentadienyltitanium derivatives)

化合物 (Compound)	$\delta(\text{ppm})$						
	$\text{C}_5\text{H}_5$	$\text{C}_5\text{H}_4$	acyclic $\text{CH}_2$ 或 alicyclic $t\text{-OH}$	$\text{CH}=\text{}$	$=\text{CH}_{0\sim 2}$	alicyclic ( $\text{CH}_2$ ) $_{2\sim 5}$	$\text{CH}_2-\text{CH}_3$
1a	6.53(s)	6.39(m)	3.58(d)	5.85(m)	5.08(d)		
1b	6.55(s)	6.35(m)	4.12(m)	5.86(m)	5.79(m)	2.36~1.75(m)	
1c	6.55(s)	6.36(m)	3.79(m)	5.81(m)	5.72(m)	2.22~1.38(m)	
1d	6.55(s)	6.42(m)	2.97(m)			2.07~1.22(m)	
1e	6.55(s)	6.34(m)	4.14(m)	5.36(m)		2.34~1.42(m)	1.79(s)
1f	6.55(s)	6.35(m)	4.18(m)	5.40(m)		2.49~1.64(m)	2.14(m)
2a	6.43(s)	6.25(m)	3.25(d)	5.76(m)	5.03(d)		1.08(t)
2b	6.41(s)	6.07(m)	3.87(m)	5.83(m)	5.79(m)	2.34~1.70(m)	
2c	6.41(s)	6.10(m)	3.43(m)	5.75(m)	5.64(m)	2.16~1.25(m)	
2d	6.42(s)	6.14(m)	2.57(m)			2.01~1.13(m)	
3a	6.47(s)	6.32(m)	3.01(d)	5.68(m)	5.22(d)		
4a	6.66(s)	6.52(m)	3.58(d)	5.92(d)	5.10(d)		
4d	6.64(s)	6.53(m)	3.13(m)			2.05~1.23(m)	

表 3 卤代烷基(或卤代环烷基)茂基茂基钛衍生物的  $^1\text{H}$  NMR 数据 $(^1\text{H}$  NMR data of the halogenated alkyl- or cycloalkyl-cyclopentadienylcyclopentadienyl derivatives)

化合物 (Compound)	$\delta(\text{ppm})$						
	$\text{C}_5\text{H}_5$	$\text{C}_5\text{H}_4$	$\alpha\text{-H}$	$\beta\text{-H}$	$\gamma\text{-H}$	alicyclic ( $\text{CH}_2$ ) $_{2\sim 4}$	$\text{CH}_2-\text{CH}_3$
1g	6.59(s)	6.47(m)	3.25(m)	4.23(m)	3.46(m)		
1h	6.64(s)	6.59(m)	3.46(m)	4.36(m)	3.60(m)		
1i	6.59(s)	6.56(m)	3.20(m)	4.20(m)	3.52(m)		
1j	6.67(s)	6.43(m)	4.36(m)	4.83(m)	3.74(m)	2.36~1.50(m)	
1k	6.58(s)	6.46(m)	4.28(m)	4.78(m)	4.48(m)	2.60~1.25(m)	
1l	6.60(s)	6.37(m)	4.20(m)	4.84(m)	4.60(m)	2.56~1.48(m)	
1m	6.57(s)	6.44(m)	4.24(m)	4.88(m)		2.77~1.28(m)	2.07(t)
1n	6.66(s)	6.53(m)	4.19(m)	3.97(m)	3.53(m)	2.70~1.47(m)	1.90(m)
1o	6.57(s)	6.41(m)	4.31(m)	4.88(m)		2.85~1.17(m)	2.19(m)
1p	6.66(s)	6.39(m)	4.27(m)	4.83(m)	3.58(m)	2.70~1.17(m)	
1q	6.60(s)	6.42(m)	4.21(m)	4.79(m)	4.65(m)	2.31~1.24(m)	
1r	6.62(s)	6.45(m)	4.36(m)	4.89(m)	4.83(m)	2.18~1.28(m)	
1s	6.67(s)	6.47(m)	4.38(m)	4.87(m)	4.80(m)	2.20~1.28(m)	
4a	6.66(s)	6.49(m)	3.43(m)	4.29(m)	1.72(d)		

## 实 验

 $^1\text{H}$  NMR 谱用 FX-90Q 型仪器测记, 89.55 MHz, 溶剂  $\text{CDCl}_3$ , 内标 HMDS.

所有反应在氮气保护下进行.  $\text{CpTiCl}_3$  和烯基、(或环烷基)环戊二烯按文献方法制备<sup>[9,10]</sup>.

### 烯丙基茂基茂基二氯化钛(1a)的合成

0.02 mol 钠砂、30 mL THF 和 0.025 mol 烯丙基环戊二烯混合物加热回流搅拌 4~6 h. 然后在室温搅拌下, 在 20 min 内将上述无色溶液滴加至含有 0.02 mol  $\text{CpTiCl}_3$  的 20 mL THF 中. 反应液变红色, 继续反应 1 h. 蒸除溶剂的固体用正己烷提取即得化合物 1a. 同法制得 1b~f.

### 烯丙基茂基茂基二氟化物(2a)的合成

由 0.002 mol 1a, 20 mL 水, 10 mL 苯, 5 mL 乙醇, 0.1 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  和 2~3 滴浓盐酸混合物, 按文献方法<sup>[8,11]</sup>制得化合物 2a. 同法制得 2b~d.

### 烯丙基茂基茂基二硫氰化钛(3a)的合成

按文献方法<sup>[12]</sup>由 1 g 1a 和 5 g KCNS 制得 3a.

### 烯丙基茂基茂基二溴化钛(4a)的合成

在室温下将 5 mL 浓氢溴酸加于 0.002 mol 1a 与 0.004 mol 苯基锂混合物的乙醚溶液, 反应 10 min, 分离得到化合物 4a. 同法制得化合物 4d.

### 烯基茂基茂基二卤化钛的加成反应

与 HBr 的加成反应 在室温下, 向 0.002 mol 3a 或 4a 的 30 mL  $\text{CHCl}_3$  溶液, 以每秒 1~2 个气泡的速度通入 HBr 8 h. 过滤, 滤液中加入 10 mL 正庚烷. 减压蒸除溶剂, 冷却后析出的固体用 1:1 氯仿-正庚烷结晶, 得到化合物 4t. 同法制得 1j, 1n 和 1p.

与  $\text{Br}_2$ ,  $\text{ICl}$ ,  $\text{IBr}$  的加成反应 向 0.002 mol 1a 的 20 mL  $\text{CHCl}_3$  溶液, 于  $-15^\circ\text{C}$  搅拌下滴入 0.002 mol  $\text{Br}_2$  (或  $\text{ICl}$ , 或  $\text{IBr}$ ) 的  $\text{CHCl}_3$  溶液. 在此温度下反应 2 h, 室温反应 1 h. 过滤, 滤液中加入 10 mL 正庚烷. 蒸除  $\text{CHCl}_3$ . 析出的固体用正庚烷洗涤, 得到化合物 1g~i. 同法制得 1k~m, 1o 及 1q~s.

## 参 考 文 献

- [1] M. F. Sullivan, W. F. Little, *J. Organometal. Chem.* **8**, 277 (1967).
- [2] J. Besancon, D. Camboli, J. Tirouflet, *ibid.*, **136**, C15 (1980).
- [3] J. C. Leblanc, G. Moise, J. Tirouflet, *ibid.*, **148**, 171 (1978).
- [4] P. Renaut, G. Tainturier, B. Gautheron, *ibid.*, **127**, C35 (1977).
- [5] P. Renaut, G. Tainturier, B. Gautheron, *ibid.*, **148**, 35 (1978).
- [6] S. Couturier, B. Gautheron, P. Renaut, G. Tainturier, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C* **284**, 323 (1977).
- [7] D. W. Macomber, W. P. Hart, M. D. Rausch, R. D. Priester, O. U. Pittman, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 884 (1982).
- [8] 陈寿山, 刘启旭, 王积涛, *结构化学* **145**(1983).
- [9] B. D. Gorsich, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4211 (1960).
- [10] 陈寿山, 魏荣宝, 李金山, *科学通报* **15**, 921 (1983).
- [11] 陈寿山, 刘以寅, 王积涛, *中国科学 B*, 113 (1982).
- [12] S. A. Giddings, *Inorg. Chem.* **6**, 849 (1967).

## THE SYNTHESIS AND REACTION OF UNSATURATED SUBSTITUTED CYCLOPENTADIENYL TITANIUM DERIVATIVES

CHEN SHOU-SHAN\* LI JIN-SHAN WANG JI-TAO

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

### ABSTRACT

The alkenyl- or cycloalkenyl -cyclopentadienylcyclopentadienyltitanium dihalides,  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiX}_2$ , (where R=allyl, cyclopentenyl-2, methyl or ethylcyclopentenyl-2, cyclohexenyl-2 and cyclohexyl; X=F, Cl and Br) have been prepared. The double bonds of alkenyl or cycloalkenyl group on the ring in the title derivatives underwent normal electrophilic addition, they reacted with HBr, Br<sub>2</sub>, ICl and IBr to give the corresponding halogenated derivatives.