

双环戊二烯基二芳氧基钛的酸解反应

刘以寅 陈寿山

(南开大学元素有机化学研究所)

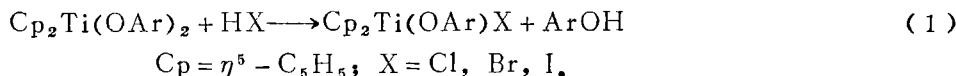
摘 要

本文研究了双环戊二烯基二芳氧基钛于氢卤酸中的酸解反应。证明反应是分步进行的。因反应条件不同可得到二次酸解产物——双环戊二烯基二卤化钛或一次酸解产物——双环戊二烯基芳氧基卤化钛。对影响反应的诸因素进行了讨论。

通过上述酸解反应合成了一系列新的双环戊二烯基芳氧基卤化钛，收率较高。

由双环戊二烯基芳氧基卤化钛开始，又合成了几个新的 $Cp_2Ti(OAr)Ar'$ 及 $Cp_2Ti(OAr)(OAr')$ 类型衍生物。

文献报道^[1]，双环戊二烯基二芳氧基钛与过量的氢卤酸作用可定量地酸解得到双环戊二烯基二卤化钛。本文工作表明，若对酸解条件加以控制，亦可主要得到一次酸解产物：



对酸解反应我们进行了如下的研究：

(一) 非均相酸解

按实验部分一所述程序使 $Cp_2Ti(OAr)_2$ 的二氯甲烷溶液与不同浓度的过量氢卤酸反应。由表1数据可以看到，反应产物及收率对酸的浓度有重要的依赖关系。盐酸浓度低于0.5N不进行酸解；3N盐酸主要得到一次酸解产物；而高于6N的盐酸则主要引起二次酸解。

表1 $Cp_2Ti(OC_6H_5)_2$ 非均相酸解产物收率(CH_2Cl_2/H_2O)

收率% 产物	HCl 浓度	HCl 浓度				
		0.5N	2N	3N	4N	6N
$Cp_2Ti(OC_6H_5)_2$		96.7	30.0	—	—	—
$Cp_2Ti(OC_6H_5)Cl$		—	35.0	56.0	18.4	—
Cp_2TiCl_2		—	—	—	36.6	84.0

(二) 均相酸解

以 THF 为介质, 按实验部分二的程序进行反应, 反应结果列入表 2, 由表 2 可以看出各种因素对酸解反应的影响规律如下:

1. 氢卤酸的用量 当钛衍生物与等克分子酸反应时, 主要得到一次酸解产物, 而与两倍克分子酸反应则定量地得到二次酸解产物。说明酸解是分步进行的(比较表 2 中 1, 2 项)。

2. 酸的浓度(指 HX 在 THF 中的浓度) 在钛衍生物与酸为等克分子的前提下, 稀酸有利于一次酸解, 浓酸会降低一次酸解产物的收率(见表 2 中 1, 3 项)。不易酸解的三氯苯氧基钛衍生物只能被较浓的酸酸解(见表 2 中 6, 7 项)。

3. 反应温度 对酸敏感度低的 2,4-二氯苯氧基钛衍生物, 通过提高反应温度可以大大改善其一次酸解产物的收率(见表 2 中 4, 5 项)。

4. 芳氧基的性质 弱酸性的酚所形成的二芳氧基衍生物易于酸解; 酸性较强的酚, 如: 2,4-二氯苯酚和 2,4,6-三氯苯酚的相应物, 随酚酸性的增强, 酸解逐渐困难(比较表 2 中 1, 4, 6 项)。

表 2 $Cp_2Ti(OAr)_2$ 均相酸解产物收率 (THF 介质)

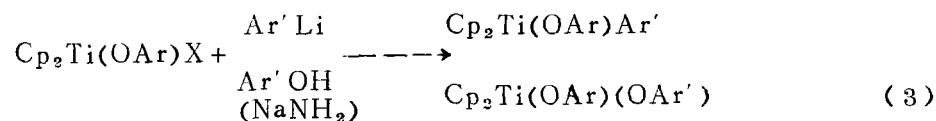
序号	化合物	酸解条件				产物及收率		
		克分子比 Ti:HBr	酸浓度 [HBr]	时间(分)	反应温度	$Cp_2Ti(OAr)_2$ %	$Cp_2Ti(OAr)Br$ %	Cp_2TiBr_2 %
1	$Cp_2Ti(OC_6H_5)_2$	1:1	0.32N	5	室温	—	80.4	—
2	$Cp_2Ti(OC_6H_5)_2$	1:2	0.32N	5	室温	—	—	96.4
3	$Cp_2Ti(OC_6H_5)_2$	1:1	8.4N	5	室温	—	45.7	14.7
4	$Cp_2Ti(OC_6H_3Cl_2)_2$	1:1	0.33N	20	室温	—	38.8	—
5	$Cp_2Ti(OC_6H_3Cl_2)_2$	1:1	0.32N	20	THF回流	—	80.6	—
6	$Cp_2Ti(OC_6H_2Cl_3)_2$	1:1	0.33N	20	THF回流	80.7	—	—
7	$Cp_2Ti(OC_6H_2Cl_3)_2$	1:1	8.4N	5	室温	52.6	—	29.6
8	$Cp_2Ti(OC_6H_2Cl_3)_2$	1:1	1N	5	THF回流	38.6	—	44.4

(三) $Cp_2Ti(OAr)X$ 的合成

我们通过一次酸解反应合成了一系列新的(除 I 外)双环戊二烯基芳氧基卤化钛 I—XII, 收率为 40—80%。此类衍生物过去文献报道很少, 收率也低^[2-5]。故本方法可用于制备该类衍生物。

$Cp_2Ti(OAr)X$ 为桔红色—暗棕色晶体, 易溶于多种有机溶剂, 化学稳定性较高。

$Cp_2Ti(OAr)X$ 可进行下述反应:



运用反应(3), 我们合成了几个新的, 既含有芳氧基又含有芳基或包含两个不同芳氧基的钛衍生物 XIII—XVI。衍生物 I—XVI 的有关数据列入表 3 和表 4。

表 3 (η⁵-C₅H₅)₂TiR₁R₂ 的收率、物理性质和元素分析数据

编号	化 合 物		颜 色	熔 点 (°C)	收 率 (%)	元 素 分 析 (%)							
	R ₁	R ₂				Ti		C		H		X	
						计算	实测	计算	实测	计算	实测	计算	实测
I	OC ₆ H ₅	Cl	红	112-4*	69.3	15.63	15.47	62.64	62.12	4.89	5.16	11.58	12.12
II	OC ₆ H ₅	Br	枣红	145-6	80.4	13.68	13.20	54.70	54.90	4.27	4.35	22.79	22.63
III	OC ₆ H ₅	I	暗棕	134-7	54.7	12.06	12.52	48.24	48.78	3.77	3.97	31.91	31.59
IV	OC ₆ H ₄ CH ₃ -4	Br	棕色	115-6	43.1	13.15	13.10	55.89	55.90	4.66	4.65	21.92	22.44
V	OC ₆ H ₄ CH ₃ -3	Br	棕色	134-6	72.4	13.15	13.33	55.89	55.90	4.66	5.02	21.92	22.08
VI	OC ₆ H ₄ CH ₃ -2	Br	棕色	178-80	55.2	13.15	13.39	55.89	56.27	4.66	4.71	21.92	22.09
VII	OC ₆ H ₄ CM ₂ -4	Br	暗棕	130-2	61.5	11.79	11.50	58.97	59.05	5.65	5.72	19.66	19.61
VIII	OC ₆ H ₃ Me ₂ -3,4	Cl	枣红	148-9	68.4	14.35	14.38	64.57	64.44	5.68	5.99	10.61	11.15
IX	OC ₆ H ₃ Me ₂ -3,4	Br	暗棕	146-8	77.0	12.66	12.62	56.99	56.69	5.01	5.03	21.11	21.19
X	OC ₆ H ₄ Cl-4	Br	橘红	175-8	69.4	12.45	12.26	49.81	49.78	3.63	3.42	18.42**	18.32**
XI	OC ₆ H ₄ Br-4	Br	橘红	153-6	60.0	11.16	11.16	44.65	44.97	3.26	3.05	37.20	37.70
XII	OC ₆ H ₃ CH ₃ -2-Cl-4	Br	棕色	153-5	60.0	12.02	12.05	51.06	51.49	4.01	4.01	17.77**	17.41**
XIII	OC ₆ H ₃ Cl ₂ -2,4	Br	橘红	130-4	80.6	11.43	11.34	45.71	46.10	3.10	3.59	25.36**	24.85**
XIV	C ₆ H ₅	OC ₆ H ₅	橘黄	124-7 (分解)	71.4	13.80	13.49	75.43	75.87	5.76	6.12	—	—
XV	C ₆ H ₄ CH ₃ -4	OC ₆ H ₅	橘黄	126-8 (分解)	82.4	13.23	13.32	76.24	76.12	6.08	6.16	—	—
XVI	OC ₆ H ₄ CH ₃ -4	OC ₆ H ₅	橘黄	105-8	46.0	12.70	12.49	73.02	73.35	5.82	6.02	—	—
XVII	OC ₆ H ₃ Cl ₂ -2,4	OC ₆ H ₅	橘黄	128-32	51.3	11.09	11.15	60.97	61.27	4.16	4.55	16.40	16.32

* I 的熔点文献值为 71-3 °C[2];

** X、XI、XII 三个衍生物同时含 Cl、Br, 其卤素总量用折合氯含量表示, 即: 假设全部卤素都是氯, 然后进行测定和计算。

表4 新合成化合物的¹HNMR及IR光谱

化合物	¹ HNMR, (CDCl ₃ 内标: HMDS), δ(ppm)			IR (KBr压片) cm ⁻¹	
	C ₆ H ₅ -n	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₅ H ₅	C ₆ H ₅ -n*
I	6.47-7.25(m)	6.30(s)		3110w, 1438w, 1062m, 11010m, 813s	1586s, 1478s, 1160m
II	6.53-7.25(m)	6.38(s)		3150w, 1438w, 1062w, 1008m, 815s	1588s, 1480s, 1160m
III	6.52-7.23(m)	6.40(s)		3140w, 1436w, 1065w, 1009m, 817s	1589s, 1480s, 1160m
IV	6.40-7.17(m)	6.32(s)	2.22(s)	3090w, 1438m, 1098w, 1015m, 810s	1600sw, 1500s, 1160m
V	6.51-7.18(m)	6.30(s)	2.23(s)	3050w, 1430m, 1125w, 1006m, 827s	1575m, 1473s, 1158s
VI	6.66-7.28(m)	6.30(s)	1.95(s)	3080w, 1440m, 1112m, 1010m, 825s	1588w, 1478s, 1188w
VII	6.47-7.23(m)	6.35(s)	1.23(s)	3120w, 1440m, 1105w, 1008m, 813s	1595m, 1503s, 1170m
VIII	6.45-7.15(m)	6.25(s)	2.11(s)	3160w, 1440m, 1106w, 1007m, 806s	1590m, 1487s, 1155m
IX	6.46-7.23(m)	6.31(s)		3040w, 1437m, 1105m, 1005m, 805s	1588m, 1483s, 1154m
X	6.46-7.21(m)	6.35(s)		3100w, 1430w, 1068w, 1000w, 805s	1572m, 1465s, 1144w
XI	6.43-7.28(m)	6.37(s)		3140w, 1438w, 1055w, 1010w, 814s	1574m, 1473s, 1155w
XII	6.50-7.19(m)	6.33(s)	1.93(s)	3120w, 1435vw, 1110w, 1007w, 805s	1580w, 1465s, 1180m
XIII	6.38-7.16(m)	6.05(s)		3160w, 1428vw, 1088w, 1010m, 814s	1570w, 1465s, 1155w
XIV	6.38-7.29(m)	6.09(s)		3050w, 1445w, 1062w, 1007m, 810s	1585s, 1478s, 1155w
XV	6.33-7.17(m)	6.10(s)	2.17(s)	3020w, 1446w, 1067w, 1017m, 818s	1588s, 1482s, 1162w
XVI	6.43-7.23(m)	6.16(s)	2.23(s)	3100w, 1444w, 1095w, 1008m, 807s	1582s, 1498s, 1157m
XVII	6.44-7.23(m)	6.17(s)		3140w, 1445Vw, 1090m, 1013m, 806s	1580s, 1468s, 1155w

* 苯基C-H键的伸展振动特征吸收峰位于3030-3090cm⁻¹,与环戊二烯基C-H键相近,无法辨认.

实 验

(一) Cp₂Ti(OAr)₂的非均相酸解

将1.6毫摩尔Cp₂Ti(OC₆H₅)₂的10毫升CH₂Cl₂溶液分别与24毫升不同浓度的盐酸水溶液在分液漏斗中激烈摇荡10分钟,分离,水洗,干燥,蒸除溶剂,用石油醚(b.p.30-60°C)提取,不溶物为Cp₂TiCl₂,提取液冷却后析出未反应的Cp₂Ti(OC₆H₅)₂,滤集.母液经浓缩析出Cp₂Ti(OC₆H₅)Cl.产物收率列入表1.

(二) Cp₂Ti(OAr)₂的均相酸解

分别按不同条件将氢卤酸的THF溶液滴到1.6毫摩尔Cp₂Ti(OAr)₂的10毫升THF溶液中,搅拌3~5分钟,减压蒸除溶剂,残留物用石油醚提取,不溶物为Cp₂TiX₂.提取液经浓缩、结晶得到一次酸解产物.不纯时,可用石油醚重结晶一次.不同条件下的

产物收率列入表 2。

(三) $Cp_2Ti(OAr)X$ 的制备

将 1.6 毫摩尔的 $Cp_2Ti(OAr)_2$ 的 10 毫升 THF 溶液与等克分子氢卤酸的 5 毫升 THF 溶液在室温下按实验二的操作进行反应和分离, 得到一次酸解产物 I—XII。XIII 是在反应物加热回流 20 分钟后分离得到的。I—XIII 的有关数据见表 3 和表 4。

(四) $Cp_2Ti(OAr)Ar'$ 的制备

操作在干燥氮气下进行, 使用无水溶剂。

室温搅拌下将制好的 5 毫摩尔芳基锂的 20 毫升乙醚溶液于 3~5 分钟内滴到 2.5 毫摩尔 I 或 II 的 30 毫升乙醚溶液中。加完继续搅拌半小时。过滤、浓缩, 析出物用无水乙醚重结晶一次。所得产物 XIV 和 XV 的有关数据见表 3 和表 4。

(五) $Cp_2Ti(OAr)(OAr')$ 的制备

将 2 毫摩尔 I (或 II)、2.2 毫摩尔取代苯酚、0.8 克研细的 $NaNH_2$ 和 50 毫升干燥甲苯在反应瓶中加热搅拌回流 1 小时。过滤, 浓缩, 加入 10—20 毫升庚烷, 热滤, 冷却后析出桔黄色晶体, 用庚烷重结晶一次, 得到产物 XVI、XVII 的数据见表 3、4。

(六) $Cp_2Ti(OAr)X$ 与氢卤酸的反应

1.6 毫摩尔 II 的 10 毫升 THF 溶液与 1.6 毫摩尔氢溴酸的 5 毫升 THF 溶液于室温反应数分钟, 经分离得到 96.3% 的 Cp_2TiBr_2 (m.p. $316-8^\circ C$)。

讨 论

1. 在 $Cp_2Ti(OAr)X$ 中, 由于卤素的吸电子作用, 促进了 $\ddot{O}Ar$ 上电子向 Ti 的转移 (见右图), 因此当 $Cp_2Ti(OAr)_2$ 发生一次酸解后, 新引入的 Ti—X 键对尚未酸解的 Ti—OAr 键有一定程度的加强作用。 $Cp_2Ti(OAr)_2$ 的酸解分步进行的事实可以部分地说明这一点。



另外, 从上图还可看出, 提供电子的芳氧基也反过来加强了 Ti—X 键, 使其比 Cp_2TiX_2 中的 Ti—X 键带有更多的 π 键成分 ($d\pi-p\pi$) 和“部分双键”特征^[6]。实验证明, Cp_2TiX_2 和 $ArOH$ ($NaNH_2$ 存在下) 于苯中回流半小时即可得 60—70% 收率的 $Cp_2Ti(OAr)_2$ ^[1,6,7]; 而 $Cp_2Ti(OAr')X$ ($X = Cl, Br$) 与 $ArOH$ 于同样条件下不发生反应。只有当改用甲苯做溶剂并延长回流时间才可得 40—50% 收率的 $Cp_2Ti(OAr)(OAr')$, 表明 $Cp_2Ti(OAr)X$ 中的 Ti—X 键强于 Cp_2TiX_2 中的 Ti—X 键 (实验五)。

2. $Cp_2Ti(OC_6H_2Cl_3-2,4,6)_2$ 的酸解是个特例, 该衍生物或是不进行酸解或是进行二次酸解, 一次酸解产物得不到。对此尚待进一步研究。我们倾向于认为: 这仍是一个分步酸解反应。但是由于, 第一, 三个氯原子的吸电子作用束缚了芳氧基上的未共用电子对。在一次酸解产物 $Cp_2Ti(\ddot{O}C_6H_2Cl_3)X$ 中, 按上图所述的电子转移并不明显, Ti—O 键也未因一次酸解而得到显著加强; 第二, 酸解开始时, 先形成质子化的中

H^+

间态: $Cp_2Ti(\ddot{O}C_6H_2Cl_3)_2$, 当卤素负离子进攻时受到了两个三氯苯氧基的空间位阻,

需要较高的反应活化能，而一旦形成一次酸解产物 $\text{Cp}_2\text{Ti}(\overset{\text{H}}{\text{O}}\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)\text{X}$ 后， X^- 的继续进攻只受到一个三氯苯氧基的空间位阻，因此，按“第一”所述，在Ti—O键强弱相差不多的情况下，位阻上的差异使 $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)\text{X}$ 反比 $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)_2$ 容易酸解。因此一次酸解产物得不到。

3. 酸解反应中，常会得到不同程度酸解产物和未反应的混合物，它们的分离有时很困难，一些低产率的组份往往得不到，总收率也较低，目前尚无理想的分离方法。因此表1和表2数据中有些只能定性地说明反应规律。

致谢：南开大学元素所分析室李国伟、张殿坤、荆煦英、王培兰、么恩云、陈式棣、曹竹兰、黄熙亮、马建新诸同志为本文做了光谱和元素分析；南开大学化学系教师王秋长同志在百忙中对分析工作进行了协助，作者在此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] 陈寿山、刘以寅、王积涛，中国科学，10，1225 (1981)。
- [2] Несмесьянов, А. Н., Нолина, О. В., Берлин, А. М., и Шаталов, Г. В., Изв. АН СССР, 2146 (1961)。
- [3] Blackmore, T., Bruce, M. I., Davidson, P. J., Iqbal, M. Z., and Stone, F. G. A., J. Chem. Soc., (A) 3135 (1970)。
- [4] Besancon, J. and Top, S., *J. Organometal. chem.*, 127, 139 (1977)。
- [5] Besancon, J., Top, S. and Tiroufflet, J., *J. Organometal. Chem.*, 127, 153 (1977)。
- [6] 陈寿山、刘以寅、王积涛，科学通报，26 (10)，600 (1981)。
- [7] Andrä, K., *J. Organometal. Chem.*, 11, 567 (1968)。

ACIDOLYSIS REACTIONS OF BIS(CYCLOPENTADIENYL)-DI-(ARYLOXY)-TITANIUM

Liu Yiyin and Chen Shoushan

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

ABSTRACT

Acidolysis reactions of bis-(cyclopentadienyl)-di-(aryloxy)-titanium were studied. It was proved that acidolysis reactions go step by step. According to the reaction conditions, the second-step acidolysis product, bis-(cyclopentadienyl)-titanium dihalides, and the first-step acidolysis product, bis-(cyclopentadienyl)-(aryloxy)-titanium halides, were obtained. Reaction conditions were discussed.

Through above-mentioned reactions, a series of new bis-(cyclopentadienyl)-(aryloxy)-titanium halides have been synthesized with good yields.

Starting from bis-(cyclopentadienyl)-(aryloxy)-titanium halides, a few new derivatives with formulae $Cp_2Ti(OAr)Ar'$ and $Cp_2Ti(OAr)(OAr')$ have prepared.