

## 二烷基双二茂铁甲氧基乙胺的合成

胡瑞珏 李保国\* 白淑珍 张海波

(内蒙古大学化学化工学院 呼和浩特 010021)

**摘要** 采用 6 种二烷基双二茂铁甲醇 (1<sup>a</sup>~1<sup>f</sup>) 与三氟化硼在二氯甲烷中反应形成了稳定的二烷基双二茂铁甲基碳正离子 (2<sup>a</sup>~2<sup>f</sup>) 无需从反应混合物中分离, 可直接与二乙醇胺在二氯甲烷中反应, 得到了 6 种新的产率为 81%~87% 的二烷基双二茂铁甲氧基乙胺  $\text{Fc}(\text{R}_2 \text{Fc}') \text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (3<sup>a</sup>~3<sup>f</sup>)。通过元素分析、IR 和 <sup>1</sup>H NMR 测试技术确证了化合物 3<sup>a</sup>~3<sup>f</sup> 结构。

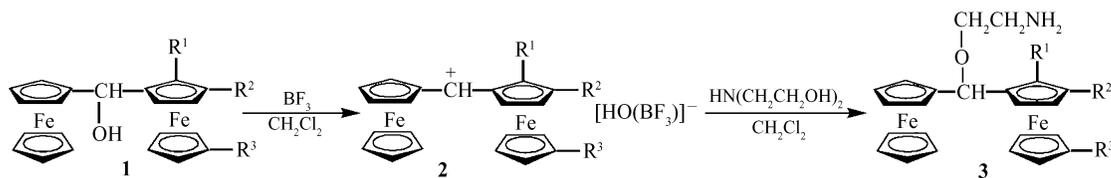
**关键词** 双二茂铁甲氧基乙胺, 双二茂铁甲基碳正离子, 二乙醇胺, 合成

中图分类号: O627.8

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2008)03-0286-04

双二茂铁甲基碳正离子易于制备, 稳定性高, 是合成双核二茂铁衍生物的重要中间体。它可以与亲核中心为碳、氮、氧、磷、硫等的亲核试剂作用形成相应的取代产物。该离子可由双二茂铁甲醇与  $\text{HCQ}$ 、 $\text{HBE}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  和  $\text{BPh}_3$  等化合物直接反应制得<sup>[1~5]</sup>。由上述酸性化合物得到的双二茂铁甲基碳正离子具有共同特点, 与亲核试剂作用前需用乙醚将碳正离子分离出来。曾报道由双二茂铁甲醇与  $\text{BE}_3 \cdot \text{OEt}_2$  在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中作用形成了双二茂铁甲基碳正离子, 无需从溶液中分离, 可直接与脂肪伯胺<sup>[6]</sup>、氨基醇<sup>[7]</sup> 及乙酰乙酸乙酯钠盐<sup>[8]</sup> 发生反应, 其中与脂肪伯胺和与氨基醇的反应产物具有优良的燃速催化性能。本文采用 6 种二烷基双二茂铁甲醇 (1<sup>a</sup>~1<sup>f</sup>) 与三氟化硼在二氯甲烷中反应, 形成了稳定的二烷基双二茂铁甲基碳正离子 (化合物 2<sup>a</sup>~2<sup>f</sup>) 它们可直接与二乙醇胺在二氯甲烷中反应, 得到了 6 种产率为 81%~87% 的二烷基双二茂铁甲氧基乙胺  $\text{Fc}(\text{R}_2 \text{Fc}') \text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (3<sup>a</sup>~3<sup>f</sup>) (Scheme 1), 这些化合物均未见文献报道。作为双核二茂铁衍生物, 其结构中含有活性基团胺基, 可作为火箭固体推进剂的高效、不迁移燃速催化剂<sup>[9,10]</sup>。



	3 <sup>a</sup>	3 <sup>b</sup>	3 <sup>c</sup>	3 <sup>d</sup>	3 <sup>e</sup>	3 <sup>f</sup>
R <sup>1</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H
R <sup>2</sup>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
R <sup>3</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>

Scheme 1 Synthetic route of the title compounds 3<sup>a</sup>~3<sup>f</sup>

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

Perkin Elmer 2400 型元素分析仪 (美国); Nexus 670 FT-IR 型傅立叶红外光谱仪 (美国); KBr 压片; Bruker DRX 500 型核磁共振仪 (瑞士); 氘代氯仿为溶剂。

2007-03-24 收稿, 2007-06-01 修回

国家自然科学基金资助项目 (20362007)

通讯联系人: 李保国, 男, 教授; E-mail: baoguo@schu.com; 研究方向: 金属有机化学

二茂铁, 工业品, 纯度 98%, 经石油醚重结晶后使用; 三氯化硼乙醚溶液, 三氯化硼的质量分数为 46.8% ~ 47.8%; 柱层析用碱性氧化铝, 粒径 0.074 ~ 0.049 mm; 其它试剂均为分析纯。

### 1.2 化合物 1<sup>a~1</sup> 的制备

取 3 种 1,1'-二烷基二茂铁<sup>[11,12]</sup> (烷基分别为乙基、正丙基、正丁基) 在三氯化铝催化下与二茂铁甲酰氯进行酰化反应, 得到 3 种 1-二茂铁基-1'烷基-2-烷基甲酰基二茂铁和 3 种 1-二茂铁基-1'烷基-3-烷基甲酰基二茂铁; 再将上述 6 种酰化产物<sup>[13]</sup> 经氢化铝锂还原得到相应的 3 种二茂铁基-(2-烷基-1'烷基二茂铁甲醇) (1<sup>a</sup> 1<sup>c</sup> 1<sup>e</sup>) 和 3 种二茂铁基-(3-烷基-1'烷基二茂铁甲醇) (1<sup>b</sup> 1<sup>d</sup> 1<sup>f</sup>) 在室温下均为橙红色黏稠液体, 产率 87% ~ 95%<sup>[14]</sup>。

### 1.3 化合物 3<sup>a~3</sup> 的合成

100 mL 三口瓶中加入 2 mmol 化合物 1<sup>a~1</sup> 和 30 mL 二氯甲烷。用移液管移取 0.52 mL (4 mmol) 三氯化硼乙醚溶液至恒压滴液漏斗中, 加入 5 mL 二氯甲烷稀释, 室温搅拌下将其滴入上述三口瓶中, 搅拌 15 min 后, 形成深蓝色溶液, 即二烷基双二茂铁甲基碳正离子化合物 2<sup>a~2</sup>。<sup>f</sup>

在另一三口瓶中加入 12 mmol 乙二醇胺和 10 mL 二氯甲烷, 冰水冷却和搅拌下缓慢滴加化合物 2<sup>a~2</sup>, 形成橙黄色溶液, 滴毕, 室温继续搅拌 30 min。反应混合物依次用去离子水、质量分数为 5% KOH 溶液和去离子水洗涤, 无水 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 干燥。减压蒸除溶剂, 剩余物若为固体用二氯甲烷和石油醚混合溶剂重结晶; 若为液体用碱性氧化铝柱层析分离提纯, V(乙醚):V(石油醚)=2:1 混合溶剂洗脱剂, 只得到 1 个橙黄色产物带, 减压蒸除溶剂得产物 1,1'-二烷基双二茂铁甲氧基乙胺 (化合物 3<sup>a~3</sup>)。<sup>f</sup>

## 2 结果与讨论

6 种产物 3<sup>a~3</sup> 的物态、产率和元素分析结果列于表 1, <sup>1</sup>H NMR 和 IR 光谱数据分别列于表 2 和表 3。

表 1 化合物 3<sup>a~3</sup> 的物态、产率和元素分析

Table 1 States, yields and elemental analysis data of compounds 3<sup>a~3</sup> f

Compound	States	mp/°C	Yields/%	Elemental analysis (calcd) /%		
				C	H	N
3 <sup>a</sup>	Orange crystal	113~114	84	64.76(64.95)	7.11(6.66)	2.78(2.80)
3 <sup>b</sup>	Orange red oil		87	64.62(64.95)	7.04(6.66)	2.62(2.80)
3 <sup>c</sup>	Orange crystal	80~81	85	65.88(66.05)	7.27(7.07)	2.49(2.66)
3 <sup>d</sup>	Orange red oil		85	65.86(66.05)	7.37(7.07)	2.27(2.66)
3 <sup>e</sup>	Orange crystal	68~69	86	67.41(67.04)	7.45(7.44)	2.30(2.52)
3 <sup>f</sup>	Orange red oil		81	66.88(67.04)	7.36(7.44)	2.24(2.52)

表 2 化合物 3<sup>a~3</sup> 的 <sup>1</sup>H NMR 数据

Table 2 <sup>1</sup>H NMR data of compounds 3<sup>a~3</sup> f

Compd	<sup>1</sup> H NMR δ						
	Fc(Fc')-CH	OCH <sub>2</sub>	NCH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	
3 <sup>a</sup>	4.57~3.67(m, 17H)	3.61(t, 2H)	2.84(t, 2H)	2.73(bs, 2H)	2.49~2.61(9, 4H)	1.27~1.01(t, 6H)	
3 <sup>b</sup>	4.27~3.92(m, 17H)	3.72(t, 2H)	2.92(t, 2H)	2.72(bs, 2H)	2.36~2.31(9, 4H)	1.28~1.13(t, 6H)	
3 <sup>c</sup>	4.63~3.81(m, 17H)	3.59(t, 2H)	2.84(t, 2H)	2.75(bs, 2H)	2.37~2.10(m, 4H)	1.63~1.37(m, 4H)	1.06~0.85(m, 6H)
3 <sup>d</sup>	4.26~3.87(m, 17H)	3.71(t, 2H)	2.89(t, 2H)	2.75(bs, 2H)	2.31~2.27(m, 4H)	1.54~1.48(m, 4H)	0.96~0.91(m, 6H)
3 <sup>e</sup>	4.52~3.69(m, 17H)	3.64(t, 2H)	2.81(t, 2H)	2.65(bs, 2H)	2.39~2.14(m, 4H)	1.56~1.26(m, 8H)	1.01~0.87(m, 6H)
3 <sup>f</sup>	4.26~3.86(m, 17H)	3.70(t, 2H)	2.88(t, 2H)	3.00(bs, 2H)	2.43~2.28(m, 4H)	1.51~1.32(m, 8H)	0.95~0.90(m, 6H)

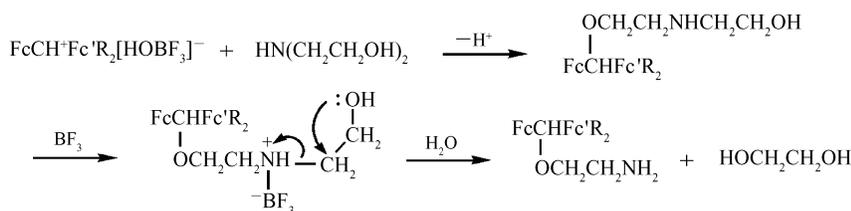
### 2.1 二烷基双二茂铁甲基碳正离子与乙二醇胺的反应

前文<sup>[7]</sup>研究表明, 用二烷基双二茂铁甲基碳正离子与氨基醇 H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH 反应, 可得到相应的 Fc(R<sub>2</sub>Fc')CHNHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH。这是由于羟基和氨基作为亲核试剂虽然均可与双二茂铁甲基碳正离子反应<sup>[15]</sup>, 但其中氨基的亲核性远比羟基强, 所以乙醇胺与二烷基双二茂铁甲基碳正离子反应仅得到了氨

表 3 化合物 3<sup>a</sup>~3<sup>f</sup> 的 IR 数据  
Table 3 IR data of compounds 3<sup>a</sup>~3<sup>f</sup>

Compound	IR $\sigma / \text{cm}^{-1}$		
	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C-H}} (\text{Fc-H})$	$\delta_{\text{C-H}} (\text{Fc-H})$
3 <sup>a</sup>	3 421 3 301	3 088	1 107 1 001 926 817
3 <sup>b</sup>	3 387 3 307	3 091	1 104 1 002 909 815
3 <sup>c</sup>	3 412 3 308	3 088	1 105 1 001 923 817
3 <sup>d</sup>	3 432 3 305	3 087	1 106 1 004 912 814
3 <sup>e</sup>	3 420 3 301	3 084	1 103 998 923 807
3 <sup>f</sup>	3 409 3 304	3 088	1 106 999 911 815

基取代物。本文由二烷基双二茂铁甲基碳正离子与乙二醇胺  $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$  作用, 并未得到预期的产物  $\text{Fc}(\text{R}_2\text{Fc}')\text{CHN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ , 而是得到二烷基双二茂铁甲氧基乙胺  $\text{Fc}(\text{R}_2\text{Fc}')\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 。其中,  $\text{Fc}_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  的晶体结构见文献<sup>[16]</sup> 报道。推测反应按如下过程进行:



Scheme 2 Possible formation mechanism of the title compounds

乙二醇胺  $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$  中的氨基亲核性虽然比羟基大, 但是由于 N 原子连有 2 个体积较大的基团, 难以与空间位阻大的二烷基双二茂铁甲基碳正离子接近而发生反应, 因而生成烷氧基取代产物  $\text{Fc}(\text{R}_2\text{Fc}')\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  它在  $\text{BF}_3$  酸性体系中不稳定, 与体系中的水结合脱除 1 分子乙二醇, 生成  $\text{Fc}(\text{R}_2\text{Fc}')\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (3<sup>a</sup>~3<sup>f</sup>)。这也提供了一种合成双二茂铁甲氧基乙胺的简捷方法。其中  $\alpha$  异构体 (3<sup>a</sup> 3<sup>c</sup> 3<sup>e</sup>) 为橙色晶体 (熔点分别为 113、80、68 °C), 随着取代烷基链的增长  $\alpha$  异构体的熔点逐渐降低, 与分子对称性的降低有关。 $\beta$  异构体 (3<sup>b</sup> 3<sup>d</sup> 3<sup>f</sup>) 均为橙红色油状物。

## 2.2 波谱分析

化合物 3<sup>a</sup>~3<sup>f</sup> 在约 3 400 和 3 300  $\text{cm}^{-1}$  处出现中等强度红外吸收, 归属于伯氨基伸缩振动; 这 2 个吸收峰比一般伯胺基峰略宽。推测其原因是形成了分子内氢键  $\text{N-H}\cdots\text{N}$  和分子间氢键  $\text{O-H}\cdots\text{N}$ 。在约 3 100  $\text{cm}^{-1}$  处出现的吸收为茂环  $\text{C-H}$  振动, 在约 1 100 和约 1 000  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰证明了单取代二茂铁基的存在, 茂环 1, 2-二取代异构体 ( $\alpha$  异构体 3<sup>a</sup> 3<sup>c</sup> 3<sup>e</sup>) 在 923~927  $\text{cm}^{-1}$  处出现弱吸收; 而茂环 1, 3-二取代异构体 ( $\beta$  异构体 3<sup>b</sup> 3<sup>d</sup> 3<sup>f</sup>) 在 903~917  $\text{cm}^{-1}$  处出现弱吸收, 符合 917 规则和 917~905 规则<sup>[17]</sup>。

在  $^1\text{H NMR}$  谱图上, 对于  $\alpha$  异构体 3<sup>a</sup> 3<sup>c</sup> 3<sup>e</sup>, 茂环质子峰、 $\alpha$ -CH 质子峰发生重叠以多重峰出现在  $\delta$  4.63~3.67 处; 与氧、氮相连的亚甲基的化学位移分别出现在  $\delta$  约为 3.60 和约为 2.84。对于  $\beta$  异构体 3<sup>b</sup> 3<sup>d</sup> 3<sup>f</sup>, 茂环质子峰、 $\alpha$ -CH 质子峰相互重叠的多重峰出现在  $\delta$  4.27~3.81 处; 与氧、氮相连的亚甲基的化学位移分别出现在约为  $\delta$  3.71 和  $\delta$  2.90。化合物 3<sup>a</sup>~3<sup>f</sup> 在  $\delta$  约为 2.70 处出现的钝峰为伯胺基  $\text{NH}_2$  质子峰; 与茂环相连的亚甲基处于茂环的去屏蔽区, 其化学位移出现在  $\delta$  2.30 附近; 其它烷基的亚甲基峰和甲基峰分别出现在  $\delta$  1.63~1.26 和  $\delta$  1.28~0.85 化学位移处。

## 参 考 文 献

- 1 Bove V J Zh Org Khim J, 1985 21: 636
- 2 Zou C, Wrihton M S J Chem Soc J, 1990 112: 7 579
- 3 Abram T S, Watts W E J Chem Soc Perkin Trans II J, 1975: 113
- 4 Temerov S A, Sachukova A V Zh Org Khim J, 1988 24: 2 268
- 5 Bildstein B, Denif P, Wurst K J Organomet Chem J, 1995 496: 175

- 6 LIBao.Guo(李保国), GAO DaiWei(高岱巍), CAO LiZhi(曹立志), ZHAO Wei(赵蔚). *J Mol Sci(分子科学学报)* [ J ], 2001 **17**(4): 207
- 7 LIBao.Guo(李保国), ZHAO Wei(赵蔚), CAO LiZhi(曹立志). *Chinese J Appl Chem(应用化学)* [ J ], 2002 **19**(12): 1 142
- 8 HU Rui.Jue(胡瑞珏), LIBao.Guo(李保国), CAO LiZhi(曹立志), LI Shu.Chen(李树臣). *Chinese J Org Chem(有机化学)* [ J ], 2006 **26**(3): 368
- 9 Swarts P J, Imme-man M, Lamprecht G J, Swart J C. *Afr J Chem J*, 1997 **50**: 208
- 10 BIAN Zhan.Xi(边占喜), WANG Jian.Chun(王建春), LI Feng.Ze(李逢泽). *Chinese J Appl Chem(应用化学)* [ J ], 1995 **12**(2): 37
- 11 Vogel M, Rausch M, Rosenberg H. *J Org Chem J*, 1957 **22**(9): 1 016
- 12 Hoh G L K, McEwen W E, Kleinber Y. *J Am Chem Soc J*, 1961 **83**(19): 3 949
- 13 LIBao.Guo(李保国), FAN Rui.Lan(范瑞兰), BIAN Zhan.Xi(边占喜). *Chinese J Appl Chem(应用化学)* [ J ], 2000 **17**(2): 78
- 14 LIBao.Guo(李保国), BIAN Zhan.Xi(边占喜), CAO Li.Zhi(曹立志), ZHAO Wei(赵蔚). *Chinese J Appl Chem(应用化学)* [ J ], 2001 **18**(11): 877
- 15 Bildstein B, Deniff P, Wurst K. *J Organomet Chem J*, 1995 **496**: 175
- 16 Zhang H B, Li B G, Hu R J, Bian Z X. *Struct Chem J*, 2006 **17**(5): 477
- 17 LIU Yuan.Hong(刘元红), YU Zheng.Yan(喻正炎), HUO Shou.Quan(霍守权), WU Yang.Jie(吴养洁). *Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报)* [ J ], 1996 **17**(6): 901

## Synthesis of Dialkylferrocenylmethoxyethylamine

HU Rui.Jue, LIBao.Guo\*, BAI Shu.Zhen, ZHANG Hai.Bo

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Hohhot 010021)

**Abstract** The reaction of six dialkylferrocenylmethanol (1 a~1 f) with  $BF_3$  in  $CH_2Cl_2$  gave stable dialkylferrocenylmethyl carboniums (2 a~2 f), which further reacted with diethanolamine without separation from the reaction solution and afforded six novel corresponding compounds of dialkylferrocenylmethoxyethylamines  $Fc(R_2Fc')CHOCH_2CH_2NH_2$  (3 a~3 f) in the yields of 81% ~87%. The structures of the title compounds were characterized by elemental analysis, IR and  $^1H$  NMR.

**Keywords** dialkylferrocenylmethoxyethylamine; dialkylferrocenylmethyl carboniums; diethanolamine synthesis