

帶官能基雙烯三羰鐵錯合物 與親核試劑之加成反應

胡聰成 葉名倉*

國立台灣師範大學化學系

摘要：親核試劑在 -78°C 時與帶官能基雙烯三羰鐵錯合物反應，得到高丙烯三羰鐵陰離子錯合物之中間體，加三氟醋酸質子化，分別得到親核試劑加成在中間位置的烯類、五環酮及含鐵的五環酮錯合物。

關鍵詞：官能基丁二烯三羰鐵錯合物、環戊酮四羰鐵錯合物。

前言

碳-碳鍵的生成是有機化學家研究的重點。一般而言，形成碳-碳鍵可由

- (1) 二極性分子形成 (即一個分子提供電子，另一個分子接受電子)。
- (2) 二自由基的偶合反應 (free radical coupling reaction)。
- (3) 電子環化反應 (如 Diels-Alder reaction)。

然而通常的有機不飽和鍵，如烯、雙烯、苯等化合物是無法與親核試劑反應，只有在此類不飽和鍵上

加一拉電子基，如 α, β 不飽和的醛、酮、酯等，可與某些親核試劑作 1,4- 加成反應。另外亦可由過渡金屬活化此等不飽和鍵⁽¹⁾，如圖 1。

已知由 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 或 Pd 活化雙烯所得之錯合物可與親核試劑反應，得到各種不同產物⁽²⁻⁶⁾。然而在帶官能基雙烯三羰鐵錯合物，如 1- 甲氧基-丁二烯三羰鐵錯合物 1 我們發現它的反應與普通丁二烯三羰鐵錯合物不同⁽⁷⁾，如圖 2，當鐵錯合物 1 與親核試劑在 -78°C 反應，得丙烯三羰鐵陰離子錯合物 2 與高丙烯三羰鐵陰離子錯合物 3，然後與強酸作用可得環丁酮 5、環

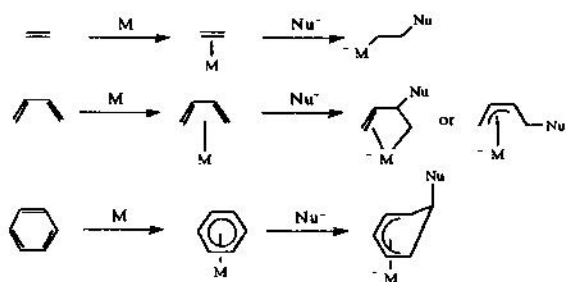


圖 1

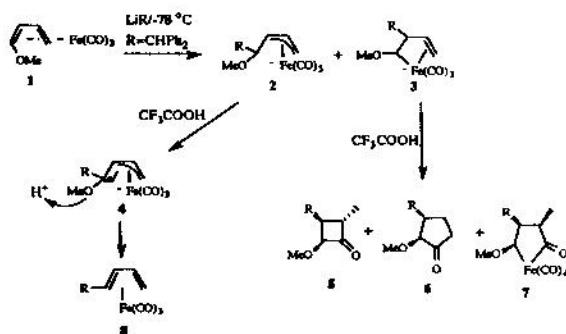


圖 2

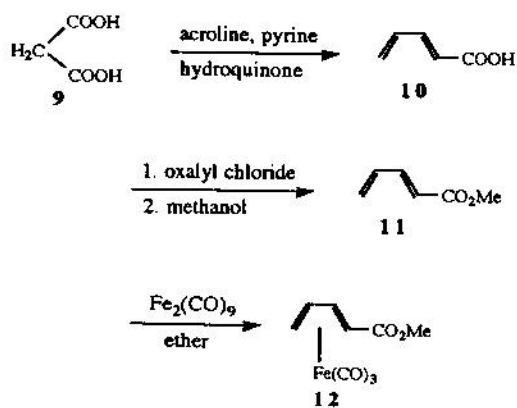


圖 3

戊酮 6、及含鐵的五環酮錯合物 7 及雙烯三羰鐵錯合物 8。這些反應與前述反應非常的不同。因此我們要進一步探討，當雙烯三羰鐵錯合物上有官能基如烯、腓、酯等時，其與親核試劑所得的反應為何？

結果與討論

(η^4 -戊二烯-[2,4]-酸甲酯)三羰鐵錯合物 12 是由 1,3-丙二酸製備而得，它的合成步驟在圖 3，將 1,3-丙二酸 9 和乙烯醛在吡啶中加熱，掉一個二氧化碳，得到戊二烯酸 10 (70%)⁽⁸⁾，再經乙二酸二氯(oxalyl chloride)/甲醇反應得到戊二烯酸甲酯 11 (78%)⁽⁹⁾，將戊二烯酸甲酯與九羰基二鐵在無水乙醚中加熱 16 小時，經管柱層分析，真空蒸餾，得到純的鐵錯合物 12 (59%)⁽¹⁰⁾。(η^4 -己二烯-[2,4]-酸甲酯)三羰鐵錯合物 15 可用類似的步驟合成，總產率 57%，如圖 4

(η^4 -戊二烯-[2,4]-腓)三羰鐵錯合物 20，是以

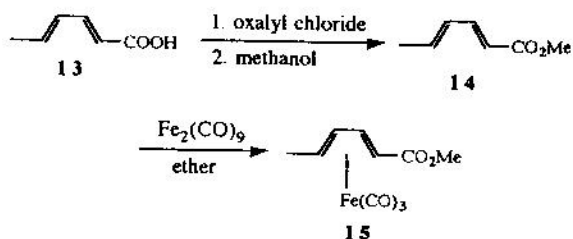


圖 4

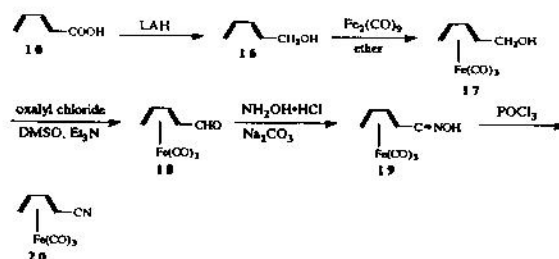


圖 5

1,3-丙二酸為起始物製備而得(同上)，它的合成步驟在圖 5，10 經鋁氫化鋰還原得到成二烯醇 16 (60%)⁽¹¹⁾，加九羰基二鐵在無水乙醚中加熱 16 小時得到 (戊二烯醇)三羰鐵錯合物 17 (68%)⁽¹²⁾，再氧化成醛 18 (60%)⁽¹³⁾，醛與氯化羥基氨 ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) 脫去一分子水形成腓 19 (oxime, 90%)⁽¹⁴⁾，再與氯化磷酯 (POCl_3) 脫去一分子水，再經管柱層分析分離，及再結晶純化得到 (η^4 -戊二烯-[2,4]-腓)三羰鐵錯合物 20 (71%)⁽¹⁴⁾。(η^4 -己二烯-[2,4]-腓)三羰鐵錯合物 24，可用類似的步驟合成，總產率 50%，如圖 6。

(η^4 -2,6-二甲基-[1,3,5]-庚三烯)三羰鐵錯合物 29 是以化合物 25 為起始物製備而得，它的合成步驟在圖 7，鋁氫化鋰還原化合物 25，再經矽膠分離時產生重排得到化合物 27 (51%)，在酸性條件下生成三烯 28 (23%)⁽¹⁵⁾，接著與五羰基鐵在 1,4-二氧陸圓中迴流

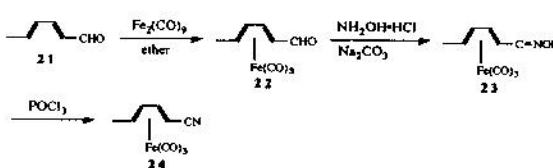


圖 6

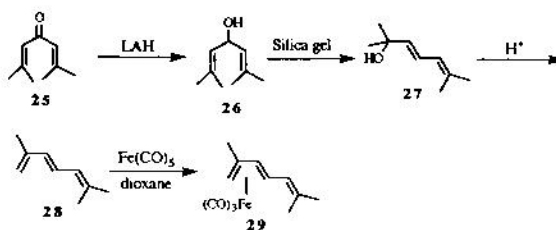


圖 7

表 1 帶官能基三羰鐵錯合物與親核試劑反應後，以親電子試劑終止反應之結果

項次	五環鐵錯合物	親核試劑	親電子試劑	產物	產率
1		LiCHPh ₂	CF ₃ COOH		37%
2		LiC(CH ₃) ₂ CN	CF ₃ COOH		25%
3		LiCHPh ₂	CF ₃ COOH		22%
4		LiCHPh ₂	CF ₃ COOH		16%
5		LiC(CH ₃) ₂ CN	CF ₃ COOH		89%
6	29	LiC(CH ₃) ₂ CN	MeI		63%

36小時，得到錯合物 29 (35%)⁽¹⁶⁾。

將碳的陰離子試劑與帶官能基雙烯三羰鐵錯合物在 -78 °C 下反應，所得到的陰離子中間體，加入三氟醋酸 (項次 1-5) 或甲基碘 (項次 6)，可得到不同的產物 (表 1)。此類反應產率偏低，原因可能是陰離子試劑直接加在官能基上，但這並不是我們所期望的產物。

當錯合物含脂官能基時 (項次 3、4，表 1)，加入親核試劑後，再將反應中間體質子化後，都得到烯類產物，它形成烯類產物的反應過程在圖 8，我們所提出來的反應機構如下，在 -78 °C 下，親核試劑加在雙烯三羰鐵錯合物 3- 的位置，形成中間體 30，加

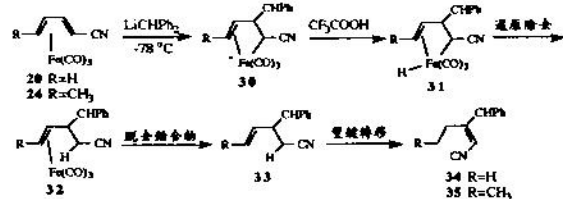


圖 8

入酸，質子化後，形成 31，還原除去，脫去 Fe(CO)₃，形成不飽和烯 33，雙鍵轉移，得到較穩定的共軛不飽和烯 34、35。當我們在氫核磁共振 NOE (Nuclear Overhauser Effect) 圖譜上確知，雙鍵上的氫與苯環同邊 (當 irradiate 雙鍵上的氫時，苯環上的氫加強吸收)。

當官能基是帶酯類的雙烯三羰鐵錯合物 (項次 1、2，表 1)，在相同的反應條件下，可得到五環酮及含鐵的五環酮錯合物。它形成酮類產物的反應過程在圖 9，在 -78 °C 下，親核試劑加在雙烯三羰鐵錯合物 3- 的位置，形成中間體 36，加入酸質子化，形成 37，此時氫陰離子可以轉移加在雙鍵的中間位置 (路徑 a)，形成含鐵的五環中間體 38，此時再進行一氧化碳插入反應，還原除去反應，就可以得到五環酮化合物 40，如果氫陰離子轉移加在雙鍵的終端位置 (路徑 b)，形成含鐵的四環中間體錯合物 41，再進行一氧化碳插入反應，此時過渡金屬鐵的配位電子不夠，於是抓取反應瓶中的一氧化碳當配位基，形成較穩定的五環酮錯合物 43。五環酮化合物 40 的立體位向，我們由核磁共振光譜得知五環酮相鄰氫-氫的偶合常數是 10.5 Hz，因此我們確定五環酮的兩個取代基是在相反的方向⁽³⁾；另外含鐵的五環酮錯合物 43 有三個取代基的立體位向，我們由核磁共振光譜 NOE 決定，當我們 irradiate 位置 2- 上的甲基時發現 C-5 及 C-4 上的氫有

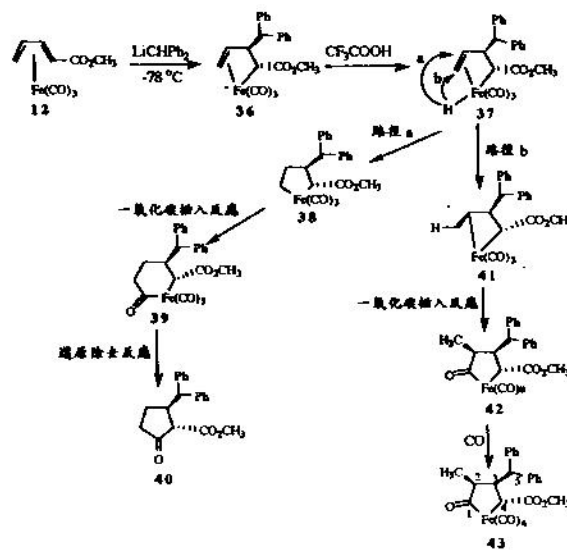


圖 9

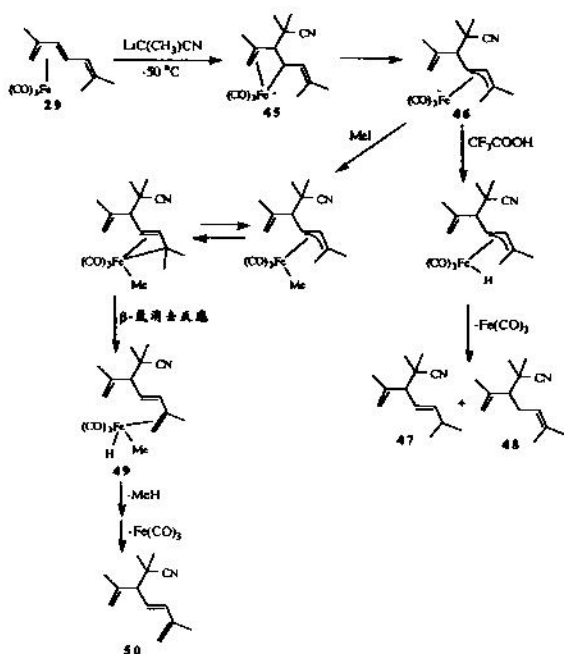


圖 10

增強吸收，因此我們確定了甲基與二苯甲基是在相同的方向，而與酯取代基反向，在碳-13中除了酯官能基上的CO (179.6 ppm)，我們還看到有 199.0, 199.9, 202.0, 204.8, 255.1 ppm 等五支峰與文獻鐵的五環酮錯合物相符^(7a)。同樣的錯合物 15 與親核試劑在 -78°C 下反應，接著三氟醋酸質子化可得到五環酮化合物 44。由只得五環酮化合物得知，此反應行路徑 a (圖 9)。

另一個較有趣的例子，當取代基之官能基是烯時，如錯合物 29 與親核試劑加成後，再經質子化後得雙烯 47 及 48，很顯然的，它的反應路徑是不相同的，我們提出來的反應路徑在圖 10，首先親核試劑加成在雙烯三羰基鐵錯合物中間位置，形成中間體 45，45 接著轉變成熱力學較穩定的丙烯基錯合物 46，46 經質子化後可得雙烯 47 及 48，中間體 46 亦可與甲基碘進行烷化反應，經 β -氫消去反應，還原除去，再掉 $\text{Fe}(\text{CO})_3$ 部分得到三烯化合物 50。

結 論

本文合成不同帶官能基雙烯三羰基鐵錯合物，使用這些錯合物在低溫下進行親核性加成反應，所得的結

果發現，親核試劑的加成具有良好的位置選擇性，都加成在距離官能基較近的雙烯中間位置，所得到的最終產物與官能基有重要的關聯性。酯類的官能基可以得到五環酮化合物，而具有烯官能基則可以得到 α, β -不飽和烯，而具有不飽和烯類，可得到不飽和雙烯化合物。

分析儀器及溶劑

1. 核磁共振光譜：使用 JEOL EX-400 型光譜儀； ^1H NMR 光譜化學位移以四甲基矽為內標準 (0 ppm)， ^{13}C NMR 光譜化學位移以三氯甲烷中間線為內標準 (77.0 ppm)。
2. 紅外光光譜：使用 JASCO FT/IR-5300 型光譜儀。
3. 低解析質譜儀：使用 JEOL JMS-300 型質譜儀，以最高峰為 100。
4. 高解析質譜儀：使用 JEOL JMS-SX/SX 102A 型質譜儀。
5. 分析用的 TLC 片：使用 Silica gel 60F₂₄₅，Merck。
6. 管柱色層分析：使用 Silica gel 60，230-240 mesh ATSM Merck。
7. 反應物和溶劑使用前均先經過純化手續。乙醚、四氫呋喃，均加入鈉金屬和二苯基縮酮呈現藍紫色，蒸餾後使用。

親核試劑的製造

製造二苯甲基鋰 (LiCPh_2 , 1-Lithio-1,1-diphenylmethane)

在 -78°C 氮氣下，用針筒經橡皮塞，順序加入 3 毫升的 THF，0.25 毫升的二苯甲烷 (CH_2Ph_2 , 1.5 毫莫耳)，0.9 毫升的正丁基鋰 ($n\text{-BuLi}$, 1.5 M, 1.35 毫莫耳)，1 毫升的 HMPA 到 100 毫升的單口反應瓶中，此時溶液出現橘紅色，回溫到 0°C (冰浴)，攪拌 1.5 小時。

製造異丁基腈鋰 ($\text{LiC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$, 2-Lithio-2-methylpropionitrile)

在 -78°C 氮氣下，用針筒經橡皮塞，順序加入 3 毫升的 THF，0.21 毫升的二異丙基氮 (1.5 毫莫耳)，0.9 毫升的正丁基鋰 ($n\text{-BuLi}$, 1.5 M, 1.35 毫莫耳) 到 100 毫升單口的反應瓶中，攪拌 20 分鐘之後，

再用針筒加入 0.13 毫升的異丁基腈($\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$, 1.4 毫莫耳), 1 毫升的 HMPA, 此時溶液出現淡黃色, 再攪拌 20 分鐘。

實驗步驟 I

在 -78°C 氮氣下, 將錯合物 (1.0 毫莫耳溶於 1 毫升的 THF) 加到上述之陰離子親核試劑溶液中, 攪拌 2 小時之後, 加入三氯醋酸慢慢回到室溫, 攪拌 1 小時, 再經加入 200 毫升的乙醚, 用水沖洗兩次, 飽和食鹽水溶液沖洗兩次, 無水硫酸鎂乾燥, 過濾, 濃縮, 得到初產物。

$(\eta^4\text{-戊二烯-[2,4]-酸甲酯})$ 三羰鐵錯合物 12 的合成⁽¹⁰⁾

在一 250 毫升的三頸瓶中, 加入 20 克丙二酸 9 (0.21 莫耳) 及 0.06 克的對苯二酚, 35 毫升的吡啶, 氮氣下, 用針筒經橡皮塞加入 14.4 毫升丙烯醛 (0.21 莫耳), 加熱到 50°C , 攪拌 2 小時, 提高溫度到 80°C , 迴流 2 小時, 回到室溫加稀硫酸 (20 mL 濃硫酸溶在 500 mL 冰水) 中和多餘的鹼之後, 用正己烷再結晶得到 14 克 (0.14 莫耳) 白色固體的戊二烯-[2,4]-酸 10, 產率 70%。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 5.62 (dd, $J=14.0, 4.0\text{ Hz}$, 2 H), 5.92 (d, $J=16.0\text{ Hz}$, 1 H), 6.50 (m, 1 H), 7.32 (dd, $J=16.0, 4.0\text{ Hz}$, 1 H)。在氮氣下, 分別加入 4 克的戊二烯-[2,4]-酸 (41 毫莫耳), 35 毫升的二氯甲烷, 降溫到 0°C (冰浴) 然後加入 3.5 毫升的乙二醯二氯 (35.8 毫莫耳), 回到室溫攪拌 5 小時, 將溶劑抽掉, 再加入 20 毫升的甲醇, 攪拌 15 小時, 將溶劑抽掉, 再用真空蒸餾, 可得到 3.6 克的戊二烯-[2,4]-酸甲酯 11 (0.032 莫耳), 產率 78%。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 3.75 (s, 3 H), 5.49 (d, $J=9.7\text{ Hz}$), 5.60 (c, $J=7.1\text{ Hz}$, 1 H), 5.90 (d, $J=15.1\text{ Hz}$, 1 H), 6.43 (m, 1 H), 7.26 (m, 1 H)。在一 250 毫升的反應瓶中, 加入 20 克的 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (0.038 莫耳), 3.6 克的戊二烯-[2,4]-酸甲酯 11 (0.032 莫耳) 及 150 毫升的無水乙醚, 在氮氣下迴流 16 小時, 用 celite 過濾, 濃縮, 矽膠管柱色層分析分離, 以 2.5% 的乙酸乙酯/正己烷做沖提溶液, 得到 4.8 克 (0.019 莫耳) 的黃色錯合物 12, 再用真空蒸餾 ($60\sim 70^\circ\text{C}$), 產率 59%。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 0.60 (dd, $J=9.3\text{ Hz}$, 1 H), 0.99 (d, $J=8.9\text{ Hz}$, 1 H), 1.98 (dd, $J=6.8, 1.5\text{ Hz}$, 1 H), 3.67 (s, 3 H), 5.43 (m, 1 H), 5.96 (dd, $J=8.3, 4.9\text{ Hz}$, 1

H)。

$(\eta^4\text{-己二烯-[2,4]-酸甲酯})$ 三羰鐵錯合物 15 的合成

錯合物 15 (0.76 g, 2.8 毫莫耳) 的合成由戊二烯-[2,4]-酸 (0.55 g, 0.005 莫耳) 開始, 其步驟與錯合物 12 完全一樣, 總產率 57%。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 0.97 (d, $J=7.8\text{ Hz}$, 1 H), 1.45 (m, 4 H), 3.65 (s, 3 H), 5.21 (m, 1 H), 5.76 (dd, $J=8.3, 4.9\text{ Hz}$, 1 H)。 $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): δ 19.1, 45.5, 56.1, 59.1, 82.8, 88.3, 172.7, 218.7。紅外光光譜 (CDCl_3): 2953 (s), 2920 (m), 2050 (s), 1990 (s), 1720 (s), 1123 (s), 1032 (s), 927 (m) cm^{-1} 。低解析質譜儀: 266 (M^+ , 8), 238 (22), 210 (45), 182 (41), 167 (25), 149 (69), 124 (96), 97 (27), 83 (35, 71 (70), 57 (100)。高解析質譜儀: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{FeO}_5$ 計算值: 265.9877; 實驗值: 265.9880。

$(\eta^4\text{-戊二烯-[2,4]-腈})$ 三羰鐵錯合物 20 的合成

在一 250 毫升的三頸瓶中, 加入 2.9 克鉍化鉀 (0.076 莫耳) 及 60 毫升的無水乙醚, 氮氣下, 冰浴, 用針筒經橡皮塞加入 4.2 克的戊二烯-[2,4]-酸 (0.043 莫耳溶在 40 mL 無水乙醚), 逐滴加入, 攪拌 2 小時後, 加稀硫酸 (20 mL 濃硫酸溶在 500 mL 冰水), 再經加入 200 毫升的乙醚, 用水沖洗兩次, 飽和食鹽水溶液沖洗兩次, 無水硫酸鎂乾燥, 過濾, 濃縮, 再用真空蒸餾 ($30\sim 40^\circ\text{C}$), 得到 2.1 克 (0.025 莫耳) 的戊間二烯醇 16, 產率 60%。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 4.20 (d, $J=5.9\text{ Hz}$, 2 H), 5.12 (d, $J=10.2\text{ Hz}$, 1 H), 5.24 (d, $J=17.1\text{ Hz}$, 1 H), 5.85 (m, 1 H), 6.40 (m, 2 H)。在一 250 毫升的反應瓶中, 加入 10.5 克的 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (0.028 莫耳), 1.6 克的戊間二烯醇 28 (0.019 莫耳) 及 40 毫升的無水乙醚, 在氮氣下迴流 16 小時, 以 celite 過濾, 濃縮, 矽膠管柱色層分析分離, 以 10% 的乙酸乙酯/正己烷做沖提溶液, 得到 2.9 克 (0.013 莫耳) 的黃色錯合物 17, 產率 68%。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 0.41 (d, $J=8.8\text{ Hz}$, 1 H), 1.25 (m, 1 H), 1.76 (d, $J=6.8\text{ Hz}$, 1 H), 3.65 (m, 1 H), 3.74 (m, 1 H), 5.28 (m, 1 H), 5.35 (m, 1 H)。氮氣下用針筒經橡皮塞順序加入 60 毫升的 CH_2Cl_2 , 1.8 毫升的乙二醯二氯 (14.8 毫莫耳), 降溫到 -60°C , 加入 3 mL 的 DMSO (43 毫莫耳) 與 10 mL 的 CH_2Cl_2 混合溶液, 攪拌 10 分鐘, 然後加入錯合物 17 (3.86 g, 17 莫

$C_{20}H_{20}O_3$ 計算值：308.1412；實驗值：308.1414。

化合物 43， 1H NMR ($CDCl_3$)： δ 0.97 (d, $J=7.3$ Hz, 3 H), 2.92 (m, 1 H), 3.05 (s, 3 H), 3.43 (d, $J=11.7$ Hz, 1 H), 3.57 (m, 1 H), 3.76 (d, $J=10.2$ Hz, 1 H), 7.37~7.12 (m, 10 H)。當我們作 NOE 實驗時，irradiate CH_3 (0.97 ppm) 時，看到 $CHPh_2$ (3.76 ppm) 及 $CHCO_2CH_3$ (3.43 ppm) 上的氫有吸收峰增強，得知 CH_3 及 $CHPh_2$ 同邊，但與 CO_2CH_3 反邊。 ^{13}C NMR ($CDCl_3$)： δ 11.6, 37.9, 46.9, 50.2, 56.5, 67.2, 126.5, 127.5, 127.8, 128.6, 129.6, 141.8, 143.5, 176.6, 199.0, 199.9, 202.0, 204.8, 255.1。紅外光光譜 (CH_2Cl_2)：3053 (m), 3030 (m), 2949 (s), 2112 (s), 2044 (s), 1732 (s), 1687 (s), 1493 (m), 1450 (s), 1435 (m), 1151 (s), 1037 (s), 914 (s) cm^{-1} 。低解析質譜儀：476 (M^+ , 1), 448 (2), 390 (2), 364 (10), 335 (20), 279 (60), 219 (36), 205 (68), 167 (100), 104 (36), 83 (84)。高解析質譜儀： $C_{24}H_{20}FeO_7-4CO$ 計算值：364.0761；實驗值：364.0760。

化合物 44 的合成

反應經過實驗步驟 I ($LiC(CH_3)_2CN$ ，1.2 毫莫耳，錯合物 15，1 毫莫耳，三氟醋酸，1 mL) 後，得到初產物 0.15 克再經矽膠管柱色層分析分離，以 10% 的乙酸乙酯 / 正己烷做沖提溶液，得到 0.056 克的化合物 44 (0.25 毫莫耳)，產率 25%。 1H NMR ($CDCl_3$)： δ 1.07 (s, 3 H), 1.32 (s, 3 H), 1.42 (s, 3 H), 2.10 (m, 2 H), 2.80 (m, 2 H), 3.29 (d, $J=12.8$ Hz, 1 H), 3.79 (s, 3 H)。 ^{13}C NMR ($CDCl_3$)： δ 16.2, 25.0, 25.5, 31.6, 36.9, 42.6, 46.2, 52.8, 57.9, 122.7, 169.7, 211.6。紅外光光譜 (CH_2Cl_2)：2978 (s), 2234 (w), 1759 (s), 1724 (s), 1455 (m), 1280 (s), 1125 (s), 986 (w) cm^{-1} 。低解析質譜儀：223 (M^+ , 17), 192 (30), 155 (71), 127 (100), 95 (58), 85 (25), 67 (25)。高解析質譜儀： $C_{12}H_{17}N$ 計算值：223.1208；實驗值：223.1207。

化合物 47、48 的合成

反應經過實驗步驟 I ($LiC(CH_3)_2CN$ ，1.1 毫莫耳，錯合物 29，1 毫莫耳， CF_3COOH ，1 mL) 後，得到初產物 0.18 克，再經矽膠管柱色層分析分離，以 10% 的乙酸乙酯 / 正己烷做沖提溶液，得到 0.17 克的混合物 47、48 (0.89 毫莫耳，比例為 2:3)，產率 89%；再經 GLPC 分離 (FFAP/PPE, column tem-

perature, 140 $^{\circ}C$)，得到化合物 47、48。化合物 47。 1H NMR ($CDCl_3$)： δ 0.99 (s, 3 H), 1.01 (s, 3 H), 1.30 (s, 3 H), 1.84 (s, 3 H), 2.45 (m, 1 H), 4.88 (s, 2 H), 5.49 (dd, $J=15.1, 9.5$ Hz, 1 H), 5.60 (dd, $J=15.3, 8.5$ Hz, 1 H)。由偶合常數 (15.1 Hz) 得知雙鍵的取代基為反式。 ^{13}C NMR ($CDCl_3$)： δ 20.1, 22.3, 24.6, 27.5, 27.6, 34.2, 55.1, 115.0, 124.7, 141.2, 144.3。紅外光光譜 (neat)：3109 (m), 3095 (s), 3089 (m), 2225 (m), 1650 (s), 1456 (s), 1360 (s), 1108 (m) cm^{-1} 。低解析質譜儀：191 (M^+ , 20), 176 (1), 123 (100), 107 (30), 81 (95), 69 (60)。高解析質譜儀： $C_{13}H_{21}N$ 計算值：191.1674；實驗值：191.1690。化合物 60。 1H NMR ($CDCl_3$)： δ 1.42 (s, 3 H), 1.68 (s, 3 H), 1.76 (dd, $J=1.3, 0.67$ Hz, 3 H), 1.94 (dd, $J=10.9, 4.1$ Hz, 1 H), 2.27 (m, 2 H), 4.93 (s, 1 H), 4.79 (s, 1 H), 5.00 (tqq, $J=7.86, 1.39$, Hz, 1 H)。 ^{13}C NMR ($CDCl_3$)： δ 20.4, 25.7, 27.6, 27.8, 34.5, 35.4, 55.7, 115.7, 121.6, 124.8, 132.2, 143.5。紅外光光譜 (neat)：3060 (s), 2960 (s), 2900 (s), 2220 (s), 1640 (s), 1420 (m), 1360 (s), 900 (s) cm^{-1} 。元素分析： $C_{13}H_{21}N$ 計算值：C, 81.54；H, 11.06；N, 7.32；實驗值：C, 81.55；H, 11.11。

化合物 50 的合成

反應經過實驗步驟 I ($LiC(CH_3)_2CN$ ，1.1 毫莫耳，錯合物 29，1 毫莫耳，MeI，0.5 mL) 後，得到初產物 0.18 克，再經矽膠管柱色層分析分離，以 10% 的乙酸乙酯 / 正己烷做沖提溶液，得到 0.12 克的化合物 50 (0.63 毫莫耳)，產率 63%。 1H NMR ($CDCl_3$)： δ 1.33 (s, 3 H), 1.34 (s, 3 H), 1.87 (s, 3 H), 1.89 (s, 3 H), 2.56 (d, $J=9.5$ Hz, 1 H), 4.98~4.90 (m, 4 H), 5.83 (dd, $J=15.4, 9.5$ Hz, 1 H), 6.20 (d, $J=15.4$ Hz, 1 H)。 ^{13}C NMR ($CDCl_3$)： δ 18.8, 21.1, 25.7, 34.6, 59.7, 114.7, 116.9, 124.6, 127.1, 136.5, 141.6, 144.3。紅外光光譜 (neat)：3078 (m), 3020 (w), 2974 (s), 2935 (s), 2873 (w), 2290 (m), 1643 (m), 1608 (m), 1465 (m), 1450 (s), 1377 (m), 1307 (m), 1030 (w), 968 (s), 895 (s) cm^{-1} 。高解析質譜儀： $C_{13}H_{19}N$ 計算值：189.1519；實驗值：189.1516。

參考文獻

1. (a) Hayashi, T.; Hegedus, L. A. *J. Am.*

52%。¹H NMR (CDCl₃) : δ 1.33 (s, 6 H), 1.76 (s, 6 H), 2.15 (brs, 1 H), 5.68 (d, J=10.8 Hz, 1 H), 5.80 (d, J=15.3 Hz, 1 H), 6.42 (dd, J=15.3, 10.8 Hz, 1 H)。在一 250 毫升的單口反應瓶中, 加入 1 克的化合物 27 (0.007 莫耳), 0.5 毫升的濃鹽酸, 在氮氣下反應 45 小時, 加入 100 毫升的乙醚, 用水沖洗兩次, 飽和食鹽水溶液沖洗兩次, 無水硫酸鎂乾燥, 過濾, 濃縮, 再用減壓蒸餾 (0.05 mmHg) 得到 0.2 克 (1.6 毫莫耳) 純的產物 28, 產率 23%。¹H NMR (CDCl₃) : δ 1.80 (s, 5 H), 1.88 (s, 6 H), 4.93 (s, 2 H), 5.80 (d, J=15.3 Hz, 1 H), 5.86 (d, J=10.7 Hz, 1 H), 6.40 (dd, J=15.3, 10.7 Hz, 1 H)。在一 100 毫升的單口反應瓶中, 加入 0.2 克的化合物 28 (1.6 毫莫耳), 4 毫升的 Fe(CO)₅, 0.5 mL 的冰醋酸及 20 mL 的 dioxane, 在氮氣下迴流 36 小時, 加入 100 毫升的乙醚, 以 celite 過濾, 濃縮, 矽膠管柱色層分析分離, 以正己烷做沖提溶液, 得到 0.13 克 (0.5 毫莫耳) 純的產物 29, 產率 35%。¹H NMR (CDCl₃) : δ 0.53 (dd, J=2.5, 1 Hz, 1 H), 1.67 (s, 3 H), 1.73 (dd, J=8.9, 8.0 Hz, 1 H), 1.80 (d, J=2.5 Hz, 1 H), 2.15 (s, 3 H), 5.19 (d, J=8 Hz, 1 H), 5.23 (dd, J=8.9, 1.0 Hz, 1 H)。¹³C NMR (CDCl₃) : δ 22.9, 42.3, 58.1, 86.0, 98.5, 123.1, 126.6。紅外光光譜 (neat) : 3040 (m), 2970 (m), 2015 (s), 1970 (s), 1650 (m), 1445 (m), 1365 (s) cm⁻¹。低解析質譜儀 : 262 (M⁺, 14), 234 (19), 206 (19), 178 (79), 162 (25), 138 (33), 122 (37), 107 (68), 96 (62), 91 (53), 79 (51), 56 (100)。高解析質譜儀 : C₁₂H₁₄FeO₃ 計算值 : 262.0292 ; 實驗值 : 262.0286。

化合物 34 的合成

反應經過實驗步驟 I (LiCHPh₂, 2 毫莫耳, 錯合物 20, 1.5 毫莫耳, 三氟醋酸, 1 mL) 後, 得到初產物 0.62 克, 再經矽膠管柱色層分析分離, 以 2.5% 的乙酸乙酯 / 正己烷做沖提溶液, 得到 0.083 克的化合物 34 (0.34 毫莫耳), 產率 22%。¹H NMR (CDCl₃) : δ 1.00 (t, J=7.3 Hz, 3 H), 2.17 (q, J=7.3 Hz, 2 H), 5.38 (s, 1 H), 5.66 (s, 1 H), 7.48 ~ 7.15 (m, 10 H)。當我們在 ¹H NMR 上作 NOE 實驗時, irradiate 5.66 ppm 時, 看到苯環的吸收峰加強, 得之雙鍵是反式。¹³C NMR (CDCl₃) : δ 11.6, 26.8, 56.2, 96.4, 116.9, 127.1, 128.5, 129.0, 140.0, 170.4。紅外光光譜

(CH₂Cl₂) : 3053 (m), 3030 (m), 2976 (s), 2939 (s), 2218 (s), 1620 (s), 1601 (s), 1494 (s), 1452 (s), 1265 (s), 1078 (s), 1032 (s) cm⁻¹。低解析質譜儀 : 247 (M⁺, 100), 217 (42), 182 (33), 167 (42), 140 (25), 105 (67), 77 (33)。高解析質譜儀 : C₁₈H₁₇N 計算值 : 247.1361 ; 實驗值 : 247.1346。

化合物 35 的合成

反應經過實驗步驟 I (LiCHPh₂, 1.5 毫莫耳, 錯合物 24, 0.86 毫莫耳, 三氟醋酸, 0.5 mL) 後, 得到初產物 0.53 克, 再經矽膠管柱色層分析分離, 以 5% 的乙酸乙酯 / 正己烷做沖提溶液, 得到 0.035 克的化合物 35 (0.15 毫莫耳), 產率 16%。¹H NMR (CDCl₃) : δ 0.75 (t, J=7.3 Hz, 3 H), 1.25 (m, 2 H), 2.05 (t, J=7.2 Hz, 2 H), 5.31 (s, 1 H), 5.55 (s, 1 H), 7.72 ~ 7.09 (m, 10 H)。¹³C NMR (CDCl₃) : δ 14.7, 22.0, 36.9, 57.3, 98.0, 117.9, 128.2, 129.6, 130.1, 140.9, 170.1。紅外光光譜 (CH₂Cl₂) : 3057 (m), 3030 (m), 2966 (s), 2934 (s), 2218 (s), 1618 (m), 1601 (m), 1494 (s), 1450 (s), 1080 (s), 1032 (s) cm⁻¹。低解析質譜儀 : 261 (M⁺, 100), 232 (20), 217 (67), 167 (87), 105 (67)。高解析質譜儀 : C₁₉H₁₉N 計算值 : 261.1517 ; 實驗值 : 261.1518。

化合物 40、43 的合成

反應經過實驗步驟 I (LiCHPh₂, 2 毫莫耳, 錯合物 12, 1.5 毫莫耳, 三氟醋酸, 1 mL) 後, 得到初產物 0.63 克, 再經矽膠管柱色層分析分離, 以 5% 的乙酸乙酯 / 正己烷做沖提溶液, 得到 0.082 克的化合物 40 (0.27 毫莫耳), 0.136 克的化合物 43 (0.29 毫莫耳), 產率 37%。化合物 40 熔點 : 102 ~ 104 °C, ¹H NMR (CDCl₃) : δ 1.51 (m, 1 H), 2.16 (m, 1 H), 2.40 (dd, J=9.3, 7.3 Hz, 2 H), 2.97 (d, J=10.3 Hz, 1 H), 3.29 (s, 1 H), 3.59 (m, 1 H), 3.73 (d, J=11.2 Hz, 1 H), 7.39 ~ 7.13 (m, 10 H)。兩個取帶基碳上氫的偶合常數 10.25 Hz, 得知兩個取帶基是反式。¹³C NMR (CDCl₃) : δ 27.3, 38.5, 45.6, 52.1, 58.8, 61.5, 126.8, 126.9, 127.8, 128.2, 128.5, 128.8, 142.3, 142.2, 169.8, 211.7。紅外光光譜 (CH₂Cl₂) : 3059 (m), 2980 (m), 2953 (m), 1757 (s), 1726 (s), 1602 (m), 1494 (m), 1450 (m), 1259 (s), 1136 (s), 895 (s) cm⁻¹。低解析質譜儀 : 308 (M⁺, 17), 290 (57), 193 (57), 167 (90), 141 (100), 109 (47), 91 (17)。高解析質譜儀 :

$C_{20}H_{20}O_3$ 計算值：308.1412；實驗值：308.1414。

化合物 43， 1H NMR ($CDCl_3$)： δ 0.97 (d, $J=7.3$ Hz, 3 H), 2.92 (m, 1 H), 3.05 (s, 3 H), 3.43 (d, $J=11.7$ Hz, 1 H), 3.57 (m, 1 H), 3.76 (d, $J=10.2$ Hz, 1 H), 7.37 ~ 7.12 (m, 10 H)。當我們作 NOE 實驗時，irradiate CH_3 (0.97 ppm) 時，看到 $CHPh_2$ (3.76 ppm) 及 $CHCO_2CH_3$ (3.43 ppm) 上的氫有吸收峰增強，得知 CH_3 及 $CHPh_2$ 同邊，但與 CO_2CH_3 反邊。 ^{13}C NMR ($CDCl_3$)： δ 11.6, 37.9, 46.9, 50.2, 56.5, 67.2, 126.5, 127.5, 127.8, 128.6, 129.6, 141.8, 143.5, 176.6, 199.0, 199.9, 202.0, 204.8, 255.1。紅外光光譜 (CH_2Cl_2)：3053 (m), 3030 (m), 2949 (s), 2112 (s), 2044 (s), 1732 (s), 1687 (s), 1493 (m), 1450 (s), 1435 (m), 1151 (s), 1037 (s), 914 (s) cm^{-1} 。低解析質譜儀：476 (M^+ , 1), 448 (2), 390 (2), 364 (10), 335 (20), 279 (60), 219 (36), 205 (68), 167 (100), 104 (36), 83 (84)。高解析質譜儀： $C_{24}H_{20}FeO_7-4CO$ 計算值：364.0761；實驗值：364.0760。

化合物 44 的合成

反應經過實驗步驟 I ($LiC(CH_3)_2CN$, 1.2 毫莫耳，錯合物 15, 1 毫莫耳，三氟醋酸, 1 mL) 後，得到初產物 0.15 克再經矽膠管柱色層分析分離，以 10% 的乙酸乙酯 / 正己烷做沖提溶液，得到 0.056 克的化合物 44 (0.25 毫莫耳)，產率 25%。 1H NMR ($CDCl_3$)： δ 1.07 (s, 3 H), 1.32 (s, 3 H), 1.42 (s, 3 H), 2.10 (m, 2 H), 2.80 (m, 2 H), 3.29 (d, $J=12.8$ Hz, 1 H), 3.79 (s, 3 H)。 ^{13}C NMR ($CDCl_3$)： δ 16.2, 25.0, 25.5, 31.6, 36.9, 42.6, 46.2, 52.8, 57.9, 122.7, 169.7, 211.6。紅外光光譜 (CH_2Cl_2)：2978 (s), 2234 (w), 1759 (s), 1724 (s), 1455 (m), 1280 (s), 1125 (s), 986 (w) cm^{-1} 。低解析質譜儀：223 (M^+ , 17), 192 (30), 155 (71), 127 (100), 95 (58), 85 (25), 67 (25)。高解析質譜儀： $C_{12}H_{17}N$ 計算值：223.1208；實驗值：223.1207。

化合物 47、48 的合成

反應經過實驗步驟 I ($LiC(CH_3)_2CN$, 1.1 毫莫耳，錯合物 29, 1 毫莫耳， CF_3COOH , 1 mL) 後，得到初產物 0.18 克，再經矽膠管柱色層分析分離，以 10% 的乙酸乙酯 / 正己烷做沖提溶液，得到 0.17 克的混合物 47、48 (0.89 毫莫耳，比例為 2:3)，產率 89%；再經 GLPC 分離 (FFAP/PPE, column tem-

perature, 140 $^{\circ}C$)，得到化合物 47、48。化合物 47。 1H NMR ($CDCl_3$)： δ 0.99 (s, 3 H), 1.01 (s, 3 H), 1.30 (s, 3 H), 1.84 (s, 3 H), 2.45 (m, 1 H), 4.88 (s, 2 H), 5.49 (dd, $J=15.1, 9.5$ Hz, 1 H), 5.60 (dd, $J=15.3, 8.5$ Hz, 1 H)。由偶合常數 (15.1 Hz) 得知雙鍵的取代基為反式。 ^{13}C NMR ($CDCl_3$)： δ 20.1, 22.3, 24.6, 27.5, 27.6, 34.2, 55.1, 115.0, 124.7, 141.2, 144.3。紅外光光譜 (neat)：3109 (m), 3095 (s), 3089 (m), 2225 (m), 1650 (s), 1456 (s), 1360 (s), 1108 (m) cm^{-1} 。低解析質譜儀：191 (M^+ , 20), 176 (1), 123 (100), 107 (30), 81 (95), 69 (60)。高解析質譜儀： $C_{13}H_{21}N$ 計算值：191.1674；實驗值：191.1690。化合物 60。 1H NMR ($CDCl_3$)： δ 1.42 (s, 3 H), 1.68 (s, 3 H), 1.76 (dd, $J=1.3, 0.67$ Hz, 3 H), 1.94 (dd, $J=10.9, 4.1$ Hz, 1 H), 2.27 (m, 2 H), 4.93 (s, 1 H), 4.79 (s, 1 H), 5.00 (tq, $J=7.86, 1.39$ Hz, 1 H)。 ^{13}C NMR ($CDCl_3$)： δ 20.4, 25.7, 27.6, 27.8, 34.5, 35.4, 55.7, 115.7, 121.6, 124.8, 132.2, 143.5。紅外光光譜 (neat)：3060 (s), 2960 (s), 2900 (s), 2220 (s), 1640 (s), 1420 (m), 1360 (s), 900 (s) cm^{-1} 。元素分析： $C_{13}H_{21}N$ 計算值：C, 81.54；H, 11.06；N, 7.32；實驗值：C, 81.55；H, 11.11。

化合物 50 的合成

反應經過實驗步驟 I ($LiC(CH_3)_2CN$, 1.1 毫莫耳，錯合物 29, 1 毫莫耳，MeI, 0.5 mL) 後，得到初產物 0.18 克，再經矽膠管柱色層分析分離，以 10% 的乙酸乙酯 / 正己烷做沖提溶液，得到 0.12 克的化合物 50 (0.63 毫莫耳)，產率 63%。 1H NMR ($CDCl_3$)： δ 1.33 (s, 3 H), 1.34 (s, 3 H), 1.87 (s, 3 H), 1.89 (s, 3 H), 2.56 (d, $J=9.5$ Hz, 1 H), 4.98 ~ 4.90 (m, 4 H), 5.83 (dd, $J=15.4, 9.5$ Hz, 1 H), 6.20 (d, $J=15.4$ Hz, 1 H)。 ^{13}C NMR ($CDCl_3$)： δ 18.8, 21.1, 25.7, 34.6, 59.7, 114.7, 116.9, 124.6, 127.1, 136.5, 141.6, 144.3。紅外光光譜 (neat)：3078 (m), 3020 (w), 2974 (s), 2935 (s), 2873 (w), 2290 (m), 1643 (m), 1608 (m), 1465 (m), 1450 (s), 1377 (m), 1307 (m), 1030 (w), 968 (s), 895 (s) cm^{-1} 。高解析質譜儀： $C_{13}H_{19}N$ 計算值：189.1519；實驗值：189.1516。

參考文獻

1. (a) Hayashi, T.; Hegedus, L. A. *J. Am.*

- Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7093.
- (b) Semmelhack, M. F.; Herndon, J. W.; Spring, J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 2497.
- (c) Semmelhack, M. F. *Pure Appl. Chem.*, **1986**, *106*, 2715.
2. Semmelhack, M. F.; Le, Hahn, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *106*, 2715.
3. Semmelhack, M. F.; Herndon, J. W.; Liu, J. K. *Organometallics*, **1983**, *2*, 1885.
4. Yeh, M. C. P.; Hwu, C. C. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *419*, 341.
5. Yeh, M. C. P.; Hwu, C. C.; Kang, K. P. *J. Chin. Chem. Soc.* **1991**, *38*, 475.
6. Backvall, J. E. *Pure Appl. Chem.* **1992**, *64*, 429.
7. (a) Yeh, M. C. P.; Chu, C. H.; Sun, M. L.; Kang, K. P. *J. Chin. Chem. Soc.* **1990**, *37*, 547.
- (b) Chou, S. S. P.; Yeh, M. C. P.; Hsu, C. H. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 643.
8. Woodward, R. B.; Bader, F. E.; Bickel, H.; Freg, A. J.; Kierstead, R. W. *Tetrahedron* **1958**, *2*, 1.
9. Meyers, A. I.; Berney, D. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4676.
10. Cais, M.; Maoz, N. *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 370.
11. Rossi, R.; Carpita, A.; Chini, M. *Tetrahedron*, **1985**, *41*, 527.
12. Donaldson, W. A. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *395*, 187.
13. Paquette, L. A.; Doherty, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3910.
14. Nametkin, N. S.; Tyurin, V. D.; Slupchin'sky, M.; Al-Laddai, M. N. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *154*, 289.
15. Brande, E. A.; Coles, J. A. *J. Chem. Soc.* **1952**, 1425.
16. Farcasiu, D.; Marino, G. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *263*, 242.

(收稿日期：民國八十二年二月十七日)

接受日期：民國八十二年三月七日)

Reaction of Functionalized Tricarbonyl(η^4 -diene)iron Complexes with Carbon Nucleophiles

Chong-Chen Hwu and Ming-Chang P. Yeh*

Department of Chemistry,
National Taiwan Normal University,
Taipei, Taiwan, R.O.C.

Abstract

Reaction Functionalized (η^4 -diene)Fe(CO)₃ Complexes with Carbon Nucleophiles give (η^1, η^2 -but-3-en-1-yl)Fe(CO)₃ anion complexes. The postulated anionic intermediates reacted with trifluoroacetic acid produced alkenes, cyclopentanones and metallacyclopentanones with nucleophiles at the internal position of the starting complexes.

Key Words: Functionalized (η^4 -Buta-1,3-diene)Fe(CO)₃ complexes. Ferracyclopentanone tetracarbonyl complexes.