

15-17  
14种二茂铁亚胺类化合物的制备  
和紫外—可见光谱研究石进超<sup>1)</sup> 郑晓晖<sup>2)</sup> 阿米娜<sup>3)</sup>(1)西北大学化学系,710069,西安太白北路1号;2)西安医科大学药理学系,710068,西安朱雀路;  
3)喀什师范学院,844000,新疆喀什;第一作者52岁,男,副教授)

**摘要** 报道了9种取代苯胺基亚胺二茂铁类化合物  $R-N=CHFc$  ( $R$  为  $C_6H_5$ ,  $X$  ( $X=H$ , 4-Br, 4-SO<sub>3</sub>H, 4-OCH<sub>3</sub>, 2,4-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) 和 2,4-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NH) 及5种取代苯亚甲基亚胺二茂铁类化合物  $X$  ( $2-OH$ )C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH=N-Fc ( $X=H$ , 5-Br, 5-NO<sub>2</sub>, 3-NO<sub>2</sub>, 5-Br, 3,5-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) 的制备,测定了它们的紫外光谱,指定了谱带的归属,并对谱带的位移从理论上予以解释。

**关键词** 甲酰基二茂铁; 氨基二茂铁; 缩合; 紫外分光光度法, 合成  
**分类号** O627.8T

二茂铁亚胺类化合物作为植物生长调节剂、杀菌剂、燃料添加剂以及抗癌新药方面均有广泛的应用<sup>[1-3]</sup>,因而对其物理化学性质的研究具有重要的理论意义和应用价值。本研究中合成了许多新的二茂铁亚胺类衍生物,对它们的物理数据的报道尚属首次。

## 1 实验部分

## 1.1 取代苯胺基亚胺二茂铁类化合物的合成

合成甲酰基二茂铁的 Vilsmeier 反应按文献 4 进行。我们改进之处:①滴加 POCl<sub>3</sub> 量比文献 4 多 5%,且滴加时间由 0.5 h 延长至 1 h;②在中和步骤中,先用 NaAc 粉末中和,再用 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 粉末中和。这样产率有所提高,更重要的是减少后期胶状副产物的生成,便于分离操作。

甲酰基二茂铁与芳胺类化合物的缩合反应,可按文献 5 进行。

## 1.2 取代苯亚甲基亚胺二茂铁类化合物的合成

合成氨基二茂铁按文献 6 进行。我们改进之处:①将 LiCl 溶解在绝对乙醇中再加入体系,使溶剂分离易于进行,从而避免分解现象;②在分离二茂铁和二茂铁氯化物时,用索氏法石油醚提取二茂铁,而不用升华法,操作简便且避免二茂铁氯化汞的分解;③当 I<sub>2</sub> 与二茂铁氯化汞摩尔比为 2.5:1 时,合成得碘代二茂铁产率(86.5%),远比文献 7 改进后的产率(70%)为高;④整个反应过程、分离过程均在室温下进行,避免了反应中间体及产物的分解。

下一步缩合反应类似于文献 5。

## 1.3 光谱测定

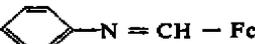
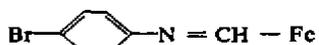
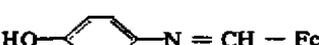
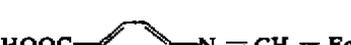
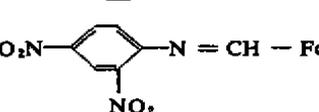
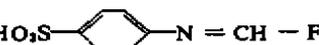
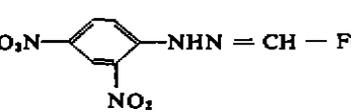
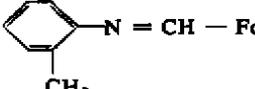
所用仪器为美国 PEI-17UV/vis 分光光度计。所有化合物光谱测定的所用溶剂,如无特殊说明,一律以乙醇为溶剂。

## 2 结果与讨论

### 2.1 取代苯胺基亚胺二茂铁的紫外光谱

9 种这类化合物的紫外吸收谱带位置  $\lambda_{\max}$  (nm)、吸光系数  $\epsilon$  ( $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) 及谱带指派如表 1 所示。除 220 nm 附近为苯环部分的跃迁和受取代基影响很小外,其余谱带可分为 3 类:①苯胺基部分的跃迁吸收波长相差甚微,且与芳香类西佛碱化合物吸收波长相近<sup>[8]</sup>,说明苯环与 C=N 原子共平面,离域效应使彼此电荷密度趋于一致;②亚胺基部分的吸收波长在 290~320 nm 区间( $E_2$  带),No. 2,3,7,9 四种化合物吸收波长较长,确证了 C=N 中心确为电子受体,苯环部分为电子供体,与文献 8 的结论一致;③ C. T. 带的吸收波长, No. 3,4,6 发生红移,这可能是 -OH, -COOH, -SO<sub>3</sub>H 基作为质子供体给乙醇溶剂,形成氢键,剩余部分的 O 原子上带有部分过剩负电荷,使电荷转移易于发生所致。

表 1 化合物谱带位置/nm 及指派

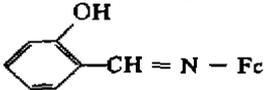
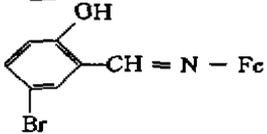
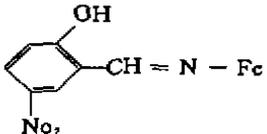
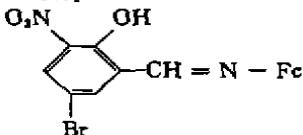
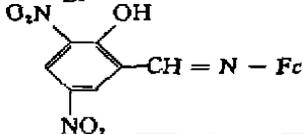
No	化合物	苯胺基部分的跃迁		亚胺基部分的跃迁		C. T. 带	
		$\lambda_{\max}$	$\epsilon \times 10^{-4}$	$\lambda_{\max}$	$\epsilon \times 10^{-4}$	$\lambda_{\max}$	$\epsilon \times 10^{-4}$
1		251	1.08	300.4	1.04	348.1	3.20
2		252	0.928	310.6	0.950	367.9	2.77
3		251	0.767	319.3	1.21	372.4	0.720
4		250	1.25	296.8	1.03	373.0	1.08
5		253	0.707	291.6	0.620	355.6	0.943
6		251	0.952	297.0	0.918	355.2	0.974
7		249	0.549	328.0	0.558	362.8	1.31
8		254	0.170	296.7	0.100	367.0	0.262
9		250	0.652	313.5	0.728	350.3	0.556

\* Fc 为二茂铁基。下同

### 2.2 取代苯亚甲基亚胺二茂铁的紫外—可见光谱

表 2 中列举了 5 种这类化合物的谱带位置  $\lambda_{\max}$  (nm), 吸光系数 ( $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) 及谱带的指派。由表中可以看出:①在极性溶剂(如乙醇)比非极性溶剂(如正己烷)中吸收带  $\lambda_{\max}$  要长,显然这与化合物分子中均含 -OH 基有关,易于和醇溶剂形成氢键;②这类分子中, N 原子直接与二茂铁基相连,二茂铁的 C—H 键与 N 原子形成大的  $\sigma$ -p 共轭,二茂铁部分跃迁明显,而前一类化合物这种谱带较平坦,不易观察;③ No. 4, 5 两化合物的后两个谱带吸收红移较大,这与分子中含有较多的带孤对电子的原子或基团(如 -Br, -NO<sub>2</sub>, -OH 等),形成大的 p- $\pi$  共轭,也便于 -OH 基质子离去,易于电荷转移。

表 2 化合物谱带位置/nm 及指派

No	化合物	苯环部分跃迁		亚甲基部分跃迁		C. T. 带		二茂铁部分跃迁	
		$\lambda_{max}$	$\epsilon \times 10^{-4}$						
1		227.0 (214.4)	2.35 (5.68)	303.5 (302.2)	1.18 (2.35)	347.4 (338.0)	1.02 (2.33)	491.6 (490.1)	2.41 (6.44)
2		226.4 (214.9)	1.79 (5.00)	305.5 (302.4)	2.16 (3.05)	351.9 (349.9)	1.87 (1.66)	501.0 (482.6)	2.63 (3.20)
3		227.2 (214.4)	2.64 (4.76)	313.4 (296.8)	1.22 (3.15)	358.0 (340.0)	1.07 (2.83)	528.9 (499.0)	3.51 (5.04)
4		226.8 (214.4)	3.20 (2.12)	314.0 (308.8)	5.12 (6.63)	372.0 (357.3)	3.78 (4.12)	536.7 (514.8)	1.80 (1.96)
5		227.5 (215.0)	5.06 (3.75)	311.5 (309.0)	2.98 (3.72)	435.4 (405.2)	1.05 (0.872)	565.8 (534.2)	1.57 (2.05)

\* 括号中数据以正己烷为溶剂。

## 参 考 文 献

- 1 Auneck S, Schresber K, Crimmcke H D. Schiff's based and derived secondary amines as plant growth inhibitors. *J. Plant Growth Regul.*, 1984, 3(2): 75~78
- 2 Aliev Z E. Synthesis of schiff based and a study of them as fuel additives. *Azerb. khim. Zh.* 1975, 3, 77~80
- 3 Wenzel M, Schachschneider G, Asindraza P. Amine derivative of ruthenocene and ferrocene as radiopharmaceuticals. *Ger Offen DE 3, 218, 859*, 1982-05-15
- 4 Sato M, Konoh, Shiga M, et al. A simple modification of Vilsmeier method for the preparation of formylferrocene. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1968, 41(1): 252
- 5 Boev V I, Fedorov B S. Ferrocenylaminomethylphosphonates and ferrocenylaminomethylthiophosphonates containing heterocyclic radicals. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved.*, *Khim. Khim. Tehknd*, 1982, 25(1): 41~47
- 6 Fish R W, Rosenblum M. A convenient synthesis of some haloferrocenes. *J. Org. Chem.*, 1965, 30(4): 1253~1254
- 7 Shechter H. Ferrocenyl and 1,1'-Ferrocenylene Grignard reagents. *J. Org. Chem.*, 1961, 26(4): 1030~1034
- 8 Issa R M, El-Samahy A A, Etaiw S H. The electronic absorption spectra of some hydroxy-aryl Schiff bases. *Z. Phys. Chemie Leipzig*, 1974, 255(5): 853~860

## The Preparation and UV/Vis Spectra of Fourteen of the Iminoferrrocene Compounds

Shi Jinchao<sup>1)</sup> Zheng Xiaohui<sup>2)</sup> A Mi'na<sup>3)</sup>

(1) Department of Chemistry, Northwest University, 710069, Xi'an; 2) Department of Pharmacology,

Pharmaceuticals University, 710068, Xi'an; 3) Department of Chemistry, Kasker Institute, 844000, Xinjiang)

**Abstract** Nine substituted phenyl iminomethyl ferrocenes  $R-N=CHFc$  ( $R: -C_6H_5-n$ ,  $X_n$  ( $X=H, 4-Br, 4-OH, 4-SO_3H, 4-COOH, 4-OCH_3, 2-CH_3, 2,4-(NO_2)_2, 2,3-(NO_2)_2, C_6H_4NH^-$ ) and five substituted phenyl methyliminoferrrocenes  $X_n(2-OH)C_6H_4-nCH=N-Fc$  ( $X=H, 5-Br, 5-NO_2, 3-NO_2, 5-Br, 3,5-(NO_2)_2$ ) are prepared and characterized by UV/Vis spectra. The spectral bands are assigned and the shift of the bands explained theoretically.

**Key words** formylferrocene; aminoferrrocene; condensation; UV spectrophotometry