

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Е. В. ЛЕОНОВА,
Н. С. КОЧЕТКОВА, Л. Я. ГОЛОВЛЕВА

ГОМОАННУЛЯРНЫЕ ГОМОЛОГИ ФЕРРОЦЕНА И СОЛЕЙ КОБАЛЬТИЦИНИЯ

Мы синтезировали гомоаннулярные гомологи ферроцена и катиона кобальтициния, содержащие алкильные группы нормального и изостроения с целью получения информации об электронном влиянии заместителей на радикал металлоцена в целом и на каждый из циклопентадиенильных лигандов в отдельности. Для получения сравнимых данных в работе рассматриваются два ряда производных изоэлектронных систем с одинаковыми заместителями: этил- и 1,3-ди-трет.-бутилферроцен, с одной стороны, и соли этил- и 1,3-ди-трет.-бутилкобальтициния, с другой. Последние два соединения синтезированы нами впервые и являются первыми представителями моно- и гомоаннулярных алкильных замещенных солей кобальтициния.

Для получения 1,3-ди-трет.-бутилферроцена мы использовали реакцию расщепления 1,1',3,3'-тетра-трет.-бутилферроцена литием в моноэтиламинe (1). Полученный так анион 1,3-ди-трет.-бутилциклопентадиена вместе с циклопентадиенид-анионом был введен во взаимодействие с комплексом хлористого железа и диэтиламина, что привело к образованию смеси ферроцена, 1,3-ди-трет.-бутилферроцена и 1,1',3,3'-тетра-трет.-бутилферроцена. Содержание 1,3-изомера порядка 30%. Разделение выполнено посредством хроматографии на колонке окиси алюминия из гексана. Доступность исходных соединений, простота метода определяют достоинства использованного приема. Названное соединение ферроцена получено ранее (2) реакцией алкилирования ферроцена с последующим разделением 6-компонентной смеси, где содержание 1,3-изомера менее 10%.

Ранее мы показали (3) возможность использования гомологов ферроцена в качестве исходного материала для синтеза замещенных солей кобальтициния. Однако реакция протекает с небольшим выходом (10—16%). В связи с этим применение ее в настоящей работе встречает ряд затруднений.

Известно, что при взаимодействии кобальтицена или кобальтициний-катиона с металлоорганическими соединениями (RLi, RMgX, ArLi) (4, 5) или с галоидметанами (6, 7) преимущественно проходит реакция присоединения радикала к циклопентадиенильному лиганду с образованием металлоорганического π -комплекса циклопентадиенил-циклопентадиенового типа. Единственной известной реакцией замещения атомов водорода в соединениях кобальтициния является реакция изотопного обмена в щелочной среде (8).

Взаимодействием смеси натриевых производных циклопентадиена и алкилциклопентадиена с хлоридом гексаминкобальта (II) мы получили смесь кобальтицена, гомо- и гетероаннулярных гомологов кобальтицена, которую окислили затем до соответствующих соединений кобальтициний-катиона. Приготовление натриевых производных различных алкилциклопентадиенов будет опубликовано*. Выделение гомоаннулярных гомологов кобальтициний-катиона из реакционной смеси проведено методом адсорбции

* А. Н. Несмеянов, Е. В. Леонова, Н. С. Кочеткова, И. С. Мейснер, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1970 г., в печати.

онной хроматографии. Оптимальный подбор условий хроматографии (сорбент, элюент, анион для соответствующего алкилкобальтициний-катиона) определяет скорость и качество разделения. Степень чистоты контролировалась методами тонкослойной хроматографии на окиси алюминия, а также методом п. м. р. спектроскопии.

Полученные соединения охарактеризованы данными и.-к. спектров, которые сведены в табл. 1. Как мы указывали ранее, и.-к. спектр кобальтициний-катиона принципиально не отличается от и.-к. спектров изоэлектронного ему ферроцена, при этом наблюдается сохранение закономерностей относительно наличия в ценовой системе незамещенного циклопентадиенильного лиганда, установленных ранее ⁽⁹⁾. В соответствии с этим в спектрах гомоаннулярных гомологов кобальтициний-катиона имеются полосы поглощения как в области 1000, 1100 см⁻¹, так и в области 1040, 1060 см⁻¹. В случае, когда в качестве аниона используется тетрафенилборат (BPh₄⁻), названная выше область не является характерной, так как здесь проявляются плоскостные деформационные колебания С—Н-связи монозамещенного бензола. Область 3080—3040 см⁻¹, характерная для алифатических С—Н-валентных колебаний, и область 1470—1435 см⁻¹ для деформационных колебаний С—С-связи перекрываются С—Н-валентными колебаниями бензольного кольца и колебаниями связи В-арил соответственно. Из данных табл. 1 следует, что смена аниона не приводит к существенным изменениям частот спектра.

Весь эксперимент проведен в атмосфере инертного газа аргона.

1,3-Ди-т р е т.-б у т и л ф е р р о ц е н. К 2,4 г (0,346 моля) лития, нарезанных тонкими пластинками, прилит в течение 2 мин. при сильном перемешивании раствор 1,5 г (0,036 моля) 1,1',3,3'-тетра-трет.-бутилферроцена в 70 мл сухого моноэтиламина ⁽²⁾. После 10-минутного энергичного перемешивания реакционная масса перенесена в капельную воронку и в течение 25 мин. прибавлена вместе с 1,8 мл (0,022 моля) циклопентадиена (свежеперегнанного) в 10 мл диэтиламина к комплексу хлористого железа с диэтиламином, приготовленному заранее из 2,81 г (0,022 моля) хлористого железа и 50 мл диэтиламина. Затем добавлено 100 мл тетрагидрофурана, перегнанного над LiAlH₄, реакционная смесь выдержана при 50° три часа и при температуре кипения тетрагидрофурана 10 час. Затем реакционная масса вылита в лед, экстрагирована эфиром, соединенные эфирные вытяжки высушены Na₂SO₄, эфир удален. После хроматографирования смеси гептаном выделено 0,82 г 1,1', 3,3'-тетра-трет.-бутилферроцена, что составляет 34,6%, 1,2 г 1,3-ди-трет.-бутилферроцена, что составляет 30,9% и 0,23 г ферроцена, что составляет 33,8%, исходя из расчета FeCl₂. Установлено, что разложение 1,1', 3,3'-тетра-трет.-бутилферроцена проходит на 80%.

1,3-Д и-т р е т.-б у т и л к о б а л ь т и ц и н и й-п е р б р о м и д. Растворы циклопентадиенида натрия в 70 мл тетрагидрофурана, полученного из 0,5 г натрия (0,217 моля) и 1,79 мл (0,217 моля) циклопентадиена, и 1,3-ди-трет.-бутилциклопентадиенида натрия, приготовленного из 1,5 г натрия (0,651 моля), 3,5 мл (0,326 моля) хлористого амила и 6 мл (0,488 моля) 1,3-ди-трет.-бутилциклопентадиена в 250 мл тетрагидрофурана, прибавлены одновременно в течение 1 часа к раствору 5,0 г (0,217 моля) [Co(NH₃)₆]Cl₂ в 30 мл ТГФ. После окончания прибавления реакционная смесь нагрета 40 мин. при 40° и 3 часа при температуре 67—70°. Охлажденная реакционная масса профильтрована через слой окиси алюминия высотой 40 мм и *d* = 70 мм, растворитель отогнан, остаток обработан дистиллированной водой, подкисленной HBr, до прекращения окрашивания новых порций воды. Соединенные водные вытяжки упарены до минимального объема. Смесь солей кобальтициния, 1,3-ди-трет.-бутил- и 1,1',3,3'-тетра-трет.-бутилкобальтициния выделена в виде пербромидов ⁽¹¹⁾ и хроматографирована. Адсорбент Al₂O₃. Элюат ТГФ : H₂O = 6 : 1.

Найдено %: С 39,98; Н 4,83; Вг 44,15; Со 10,64
C₁₅H₂₆CoBr₂. Вычислено %: С 40,01; Н 4,81; Вг 44,30; Со 10,90

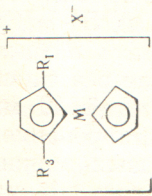


Таблица 1

И-к. спектры гомоаннуляриных гомологов ферроцена и катнона кобальтциния

R	M	X	Ароматическая система типа ферроцена (ν)																								
			↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓															
$R_1=R_3=H$	Co	$1/2PtCl_6$	860	880	1045	1070	1115	1415	1420	1430	1495	1585	1830	1960	2970	2990	3010	3055	3100	3220							
$R_1=R_3=H$	Co	BPh_4	745	770	790	862	924	1015	1035	1070	1105	1160	1190	1385	1420	1430	1495	1585	1830	1960	2970	2990	3010	3055	3100	3220	
$R_1=R_3=H$	Co	Br_3	830	870	1040	1055	1100	1420	1430	1495	1585	1830	1960	2880	2885	2975	2985	2975	3085	3100							
$R_1=C_2H_5$ $R_3=H$	Co	$1/2PtCl_6$	860	890	1040	1055	1100	1415	1475	1435	1475	1435	1430	1380	1430	1435	1475	1585	1880	2880	2880	2940	2985	3000	3050	3100	3220
$R_1=C_2H_5$ $R_3=H$	Co	BPh_4	745	770	790	865	917	1010	1035	1070	1105	1155	1185	1380	1430	1435	1475	1585	1880	2880	2880	2940	2985	3000	3050	3100	3220
$R_1=R_3=трет.-$ C_4H_9	Co	Br_3	860	890	915	1010	1030	1060	1095	1170	1200	1260	1290	1400	1420	1470	1490	1490	1730	1820	1950	2875	2940	2940	2970	3100	3115
$R_1=R_3=трет.-$ C_4H_9	Fe		815	850	920	1005	1027	1055	1110	1205	1270	1390	1470	1470	1470	1495	1495	2860	2910	2936	2965	2965	2965	2965	3100	3115	
			↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑

C=C- и C-H-ароматические

↑
В-арил↑ ↑ ↑ ↑
C-C-алифатические↑ ↑ ↑ ↑ ↑
C-H-алифатические

Моноэтилкобальтциний-гидроксид. Этилциклопентадиен, полученный из 4,6 г (0,2 моля) натрия, 16,5 мл (0,2 моля) циклопентадиена и 15 мл (0,2 моля) бромистого этила, и циклопентадиен (9,55 мл, 0,117 моля) использованные в виде натрийорганических производных, приготовленных из 4,6 г (0,2 моля) натрия в 300 мл тетрагидрофурана, и 2,7 г (0,117 моля) натрия в 70 мл тетрагидрофурана соответственно прилиты одновременно к 20,0 г (0,086 моля) хлорида гексаминкобальта (II) в течение часа. После 40-минутного перемешивания при 40° реакционная смесь выдержана три часа при температуре кипения тетрагидрофурана. Тетрагидрофурановый раствор профильтрован через 40 мм слой окиси алюминия, растворитель отогнан и остаток обработан дистиллированной водой, подкисленной HCl. Соединенные водные экстракты упарены до минимального объема и хроматографированы. Вес адсорбента — 450 г. Элюент ацетон : H₂O = 9 : 1. Вес хроматографируемой смеси 0,8—1 г. Катион этилкобальтциния осажден в виде хлороплатината и тетрафенилбората. Осаждение тетрафенилборатом натрия проведено, как указано ⁽¹²⁾, использование платинохлористоводородной кислоты описано нами ранее ⁽¹¹⁾.

Найдено %: С 80,59; Н 6,33
 C₃₆H₃₄CoV. Вычислено %: С 80,61; Н 6,39

Найдено %: С 34,14; Н 3,25; Cl 25,20
 C₂₄H₂₈Co₂PtCl₆. Вычислено %: С 34,2; Н 3,44; Cl 25,2

И.к. спектры сняты на приборе — UR-10» Цейсс».

Институт элементоорганических соединений
 Академии наук СССР
 Москва

Поступило
 29 X 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, Р. Б. Материкова и др., ДАН, 177, 586 (1967).
² T. Leigh, J. Chem. Soc., 1964, 3294. ³ А. Н. Несмеянов, Р. Б. Материкова и др., ДАН, 160, 137 (1965). ⁴ E. O. Fischer, G. E. Herberlich, Chem. Ber., 94, 1517 (1961). ⁵ C. Furlani, I. Collomati, Chem. Ber., 95, 2928 (1962). ⁶ G. E. Herberlich, E. Bauer, J. Organomet. Chem., 16, 301 (1969). ⁷ G. E. Herberlich, E. Bauer, J. Schwarzer, J. Organomet. Chem., 17, 445 (1969). ⁸ Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина и др., ДАН, 161, 847 (1965). ⁹ А. Н. Несмеянов, Л. А. Казицина и др., ДАН, 117, 433 (1957). ¹⁰ Л. С. Маянц, Г. Б. Шалтупер, Оптика и спектроскопия, 20, 586 (1966). ¹¹ А. Н. Несмеянов, Р. Б. Материкова и др., ДАН, 177, 131 (1967). ¹² Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов и др., ЖОХ, 37, 672 (1967).