

УДК 547.1'13

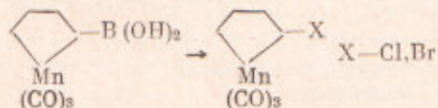
ХИМИЯ

Академик А. Н. ЕСМЕЯНОВ, В. А. САЗОНОВА, Н. Н. СЕДОВА

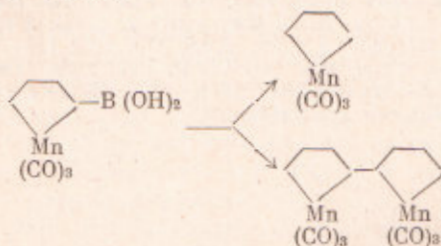
РЕАКЦИИ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛМАРГАНЕЦТРИКАРБОНИЛ-БОРНОЙ КИСЛОТЫ С СОЛЯМИ МЕДИ

В ряду ферроцена борные кислоты приобрели гораздо большее значение, чем в бензольном. С их помощью получен ряд труднодоступных и ранее неизвестных производных ферроцена (¹⁻⁶). Так, при взаимодействии ферроценилборной кислоты с солями меди CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, -\text{OSiCH}_3$ и др.) происходит замена $\text{B}(\text{OH})_2$ -группы на хлор, бром и ацетоксигруппу соответственно.

Уже первые опыты перенесения этой группы реакций на ЦТМ-борную кислоту показали (⁷), что последняя отличается от ферроценилборной и по свойствам ближе к фенилборной кислоте и не способна к ряду реакций, свойственных по нашим данным ферроценилборной кислоте. В настоящей работе мы показываем, что по крайней мере некоторые из этих «недостатков» ЦТМ-борной кислоты, как узлового вещества в синтезе производных, могут быть преодолены. При длительном нагревании (6—7 час.) водных растворов ЦТМ-борной кислоты с CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) с высокими выходами образуются соответственно хлор- и бромциклопентадиенилмарганецтрикарбонилы. Эта реакция может служить препаративным методом получения галогенпроизводных циклопентадиенилмарганецтрикарбонила.



Циклопентадиенилмарганецтрикарбонил-борная кислота с ацетатом меди в водном растворе не дает ЦТМ-ацетата. После нагревания водного раствора этой кислоты с ацетатом меди в течение 4 час. мы выделили циклопентадиенилмарганецтрикарбонил (88%) и ди-циклопентадиенилмарганецтрикарбонил (10%).



Исследование реакций ЦТМ-борной кислоты продолжается.

Экспериментальная часть

Циклопентадиенилмарганецтрикарбонил-борная кислота получена по известной методике (⁷) с небольшими изменениями.

К 10 г ЦТМ в 50 мл абс. ТГФ под азотом при -60 — -70° добавлено по каплям 36 мл 1,3 N раствора бутиллития в эфире. Полученный раствор

постепенно прибавлен под азотом при -70° к 36 мл *n*-бутилбората в 40 мл абс. эфира. Смесь перемешивалась в течение 1,5 час. и затем оставлена на ночь. После удаления растворителя в вакууме к остатку добавлен эфир. Эфирный раствор обработан 10% раствором H_2SO_4 до кислой реакции по конго, затем водой и несколько раз 10% раствором КОН. Щелочные вытяжки подкислены конц. HCl. Выпавшая кислота отфильтрована, промыта холодной водой и высушена в вакуум-эксикаторе над 65% H_2SO_4 . Получено 8 г ЦТМ-борной кислоты (65% от теории). Кислота кристаллизуется из воды.

Бромциклопентадиенилмарганецтрикарбонил. К 0,9 г циклопентадиенилмарганецтрикарбонил-борной кислоты добавлен раствор 3,0 г бромной меди в 50 мл воды. Смесь нагрета на водяной бане ($50-60^{\circ}$) при перемешивании в течение 6 час. После охлаждения добавлен эфир. Эфирный раствор промыт водой, 10% раствором КОН и снова водой. После удаления растворителя остаток хроматографирован на Al_2O_3 (III степени). Бромциклопентадиенилмарганецтрикарбонил элюирован петролевым эфиром. Получено 0,9 г (89% от теории), т. пл. $42-43^{\circ}$. Лит. данные: т. пл. $42-42,2^{\circ}$ (8).

Хлорциклопентадиенилмарганецтрикарбонил. Получен аналогично. Из 0,9 г ЦТМ-борной кислоты и 3,5 г хлорной меди получено 0,75 г хлорциклопентадиенилмарганецтрикарбонила (87% от теории), т. пл. $26,5-27,5^{\circ}$ (из пентана). Лит. данные: т. пл. $24-25^{\circ}$ (8).

Реакция циклопентадиенилмарганецтрикарбонил-борной кислоты с ацетатом меди. ЦТМ-борная кислота (0,5 г) и 1,5 г ацетата меди в 20 мл воды нагреты на водяной бане в течение 4 час. После охлаждения реакционная смесь экстрагирована эфиром. Эфирный раствор промыт водой, 10% раствором КОН и снова водой. После удаления растворителя остаток хроматографирован на Al_2O_3 (III степени). Петролевым эфиром элюирован ЦТМ, смесью петролейный эфир — бензол (1 : 1) — дициклопентадиенилмарганецтрикарбонил. Получено 0,36 г ЦТМ (88% от теории) и 0,04 г ди-ЦТМ (10% от теории), т. пл. $144-145^{\circ}$ (9).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
3 IV 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, В. Н. Дрозд, ДАН, 126, 4004 (1959).
² А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, В. Н. Дрозд, ДАН, 129, 1060 (1959).
³ А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова и др., ДАН, 131, 1088 (1960). ⁴ А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 2073. ⁵ А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, Н. С. Сазонова, ДАН, 176, 598 (1967). ⁶ А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова и др., ДАН, 177, 1352 (1967). ⁷ А. Н. Несмеянов, Н. Е. Колобова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1992. ⁸ M. Caïs, N. Narkis, J. Organomet. Chem., 3, 269 (1965). ⁹ А. Н. Несмеянов, К. И. Грандберг и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2032.