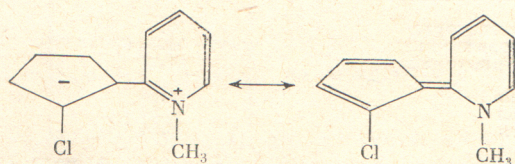


Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, В. А. САЗОНОВА, В. Е. ФЕДОРОВ

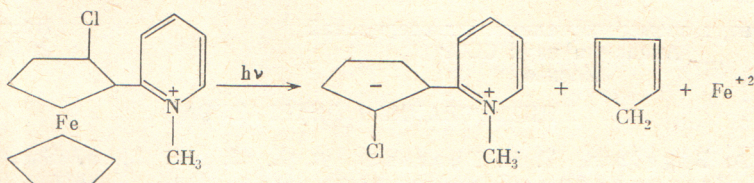
ФОТОЛИЗ ИОДМЕТИЛАТА 2-(ХЛОР)- α -ПИРИДИЛФЕРРОЦЕНА

Моногалогензамещенные пиридинийциклопентадиенилиды неизвестны. При галогенировании циклопентадиенилидов обычно получают тетрагалогенпроизводные. Так, например, при бромировании *N*-пиридинийциклопентадиенилида гипобромитом калия образуется *N*-пиридинийтетрабромциклопентадиенилид ⁽¹⁾, а при бромировании диазоциклопентадиена *N*-бромсукцинимидом — тетрабромдиазоциклопентадиен ⁽²⁾. 2,5-Дииод-диазоциклопентадиен удалось получить косвенным путем — через 2,5-ди-(иодмеркур)-диазоциклопентадиен при обработке иодом.

В настоящей работе описан *N*-метил- α -(2-хлорциклопентадиенилид)-пиридиний, который с 85% выходом образуется при фотолизе иодмети-



лата 2-(хлор)- α -пиридилферроцена ⁽³⁾. При освещении (ртутной лампой ДРШ-500) кислого раствора иодметилата 2-(хлор)- α -пиридилферроцена в течение нескольких минут происходит полное разрушение ферроценовой системы.



Этот процесс аналогичен тому, который нами описан ранее для других производных ферроцена ⁽⁴⁾. *N*-метил- α -(2-хлорциклопентадиенилид)-пиридиний — светло-желтое, очень нестойкое (особенно при нагревании) на воздухе вещество.

При растворении в разбавленных кислотах «илид» дает бесцветные растворы, которые вновь окрашиваются при добавлении щелочи. Протонированная форма *N*-метил- α -(2-хлорциклопентадиенилид)-пиридиния нами выделена в виде ее тетрафенилбората. Мы пока не исследовали строение образующихся при этом катионов.

С целью дальнейшего изучения свойств замещенных «илидов» синтезирован 2-(ацетокси)- α -пиридилферроцен и его иодметилат, исходя из 2-(хлор)- α -пиридилферроцена. Последний в водно-спиртовом растворе при нагревании реагирует с ацетатом меди. Исследование свойств галогензамещенного «илида», а также 2-(ацетокси)- α -пиридилферроцена продолжается.

Экспериментальная часть

Иодметилат 2-(хлор)- α -пиридилферроцена. 2-(Хлор)- α -пиридилферроцен (0,38 г) растворен в 2 мл иодистого метила и оставлен в темноте при комнатной температуре на 3—4 дня. Выделившийся осадок золотистых пластинок отфильтрован и промыт несколько раз абс. эфиром.

Получено 0,44 (78% от теории) иодметилата 2-(хлор)- α -пиридилферроцена. Для очистки вещество растворено в спирте, спиртовый раствор

быстро профильтрован и иодметилат осажден абс. эфиром.

Найдено %: C 43,92; H 3,49; N 3,41; Fe 12,63; Cl 8,13; J 28,42
 $C_{15}H_{15}NFeClJ$. Вычислено %: C 43,72; H 3,44; N 3,19; Fe 12,71; Cl 8,07; J 28,87

Фотолиз иодметилата 2-(хлор)- α -пиридилферроцена. (Реакция проводилась под аргоном в кварцевой колбе.) Иодметилат 2-(хлор)- α -пиридилферроцена (0,3 г) растворен в 50 мл воды и добавлено 30 мл 10% раствора H_2SO_4 . Полученный раствор красно-оранжевого цвета освещен полным светом ртутной лампы (ДРШ-500) на расстоянии 25 см в течение 15 мин. При этом раствор полностью обесцветился. Реакционная смесь дважды промыта абс. эфиром для удаления циклопентадиена. При подщелачивании кислого раствора выпал желтый осадок *N*-метил- α -(2-хлорциклопентадиенилид)-пиридиния и гидроокись железа. «Илид» экстрагирован абс. эфиром. Эфирный раствор промыт дважды небольшим количеством воды и профильтрован. Эфир удален в вакууме при 10°. Твердый остаток растворен в минимальном количестве абс. бензола, из которого *N*-метил- α -(2-хлорциклопентадиенилид)-пиридиния осажден гексаном.

Получено 0,11 г (85% от теории) *N*-метил- α -(2-хлорциклопентадиенилид)-пиридиния.

Найдено %: C 68,94; H 5,50; N 7,15; Cl 18,34
 $C_{11}H_{10}NCl$. Вычислено %: C 68,93; H 5,26; N 7,31; Cl 18,50

При добавлении к уксуснокислому раствору *N*-метил- α -(2-хлорциклопентадиенилид)-пиридиния, полученного экстракцией 10% раствором уксусной кислоты бензольного раствора «илида», водного раствора тетрафенилборнатрия получен тетрафенилборат протонированной формы *N*-метил- α -(2-хлорциклопентадиенилид)-пиридиния.

Найдено %: C 82,30; H 6,27; N 2,77; Cl 7,41; B 2,23
 $C_{25}H_{21}ClN$. Вычислено %: C 82,12; H 6,10; N 2,74; Cl 6,93; B 2,10

2-(Ацетокси)- α -пиридилферроцен. 2-(Хлор)- α -пиридилферроцен (0,82 г) растворен в 50 мл спирта. К полученному раствору добавлен горячий раствор 4 г $Cu(OCOCH_3)_2$ в 50 мл воды, после чего реакционная смесь нагрета до кипения. Раствор охлажден и экстрагирован петролейным эфиром. Растворитель удален в вакууме. Оставшееся темно-красное масло кристаллизилось в оранжевые кристаллы, не содержащие галогена. После трехкратной перекристаллизации из гексана (при охлаждении до -78°) т. пл. 81,5—82,5°. Получено 0,68 г (77% от теории) 2-(ацетокси)- α -пиридилферроцена.

Найдено %: C 63,55; H 4,95; N 4,61; Fe 17,21
 $C_{11}H_{15}O_2NFe$. Вычислено %: C 63,58; H 4,71; N 4,36; Fe 17,39

Иодметилат 2-(ацетокси)- α -пиридилферроцена получен так же, как и иодметилат 2-(хлор)- α -пиридилферроцена. α -Пиридилферроцен (0,09 г) растворен в 1 мл иодистого метила и оставлен в темноте при комнатной температуре на 3—4 дня. Выделившиеся красные иглы иодметилата отфильтрованы и промыты абс. эфиром.

Получено 0,07 г (54% от теории) иодметилата 2-(ацетокси)- α -пиридилферроцена. Для очистки вещество растворено в ацетонитриле, раствор быстро профильтрован и иодметилат осажден абс. эфиром.

Найдено %: C 46,67; H 3,93; Fe 12,25; N 3,18; J 27,23
 $C_{18}H_{18}O_2FeNJ$. Вычислено %: C 46,69; H 3,92; Fe 12,06; N 3,02; J 27,41

Кислые растворы иодметилата 2-(ацетокси)- α -пиридилферроцена разрушаются на свету.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. Н. Курсанов, Н. К. Баранецкая, З. Н. Парнес, Изв. АН СССР, сер. хим., 1961, 140. ² D. L. Gram, R. D. Partos, J. Am. Chem. Soc., 85, 1273 (1963). ³ А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, В. Е. Федоров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2133. ⁴ А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова и др., ДАН, 149, 1354 (1963).