

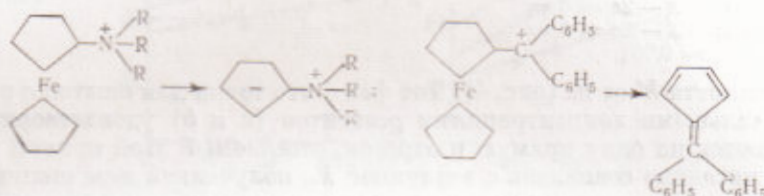
УДК 592.957+546.72

ХИМИЯ

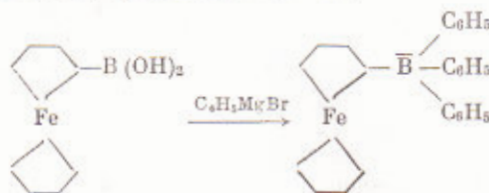
Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, В. А. САЗОНОВА, В. А. БЛИНОВА

**ВНУТРЕННИЕ ФЕРРИЦИНИЕВЫЕ СОЛИ (ЦВИТТЕРИОНЫ)**

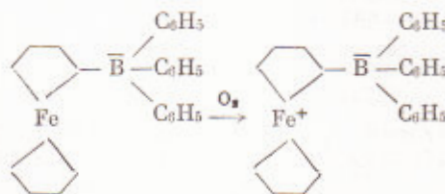
Как известно, ферроцен необычайно устойчив для металлоорганического соединения. Связь углерод — железо не разрушается водой, растворами щелочей и кислот в отсутствие окислителей. В 1962 г. нами было замечено чрезвычайно легкое разрушение некоторых производных ферроцена в водной среде под действием света. Это интересное свойство ферроценовой системы исследовано на ряде соединений (<sup>1-6</sup>): подметилате  $\alpha$ -пиридилферроцена, производных ферроцена, содержащих электрооакцепторные заместители, триалкилферроценил-аммоний-катионе и др. Особенно легко происходит распад до диарилфульвенов ферроценилдиарилкарбоний-катионов.



В настоящей работе изучено производное ферроцена, содержащее заместитель, несущий полный отрицательный заряд электрона на ключевом атоме. При действии бромистого фенилмагния на ферроценилборную кислоту образуется трифенилферроценилборат-анион,

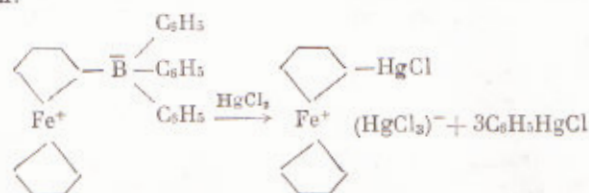


который в виде магниевой соли (окрашенной в оранжевый цвет) чрезвычайно неустойчив, легко окисляется на воздухе, давая внутреннюю феррициниевую соль (окрашенную в зеленый цвет).



Таким образом, как заместители с положительным зарядом, так и заместители, несущие на ключевом атоме заряд электрона, оказывают существенное влияние на ферроценовую систему. В первом случае наступает легкий разрыв железо-углеродных связей, во втором — окисление в феррициний-катион уже кислородом воздуха.

Строение полученной внутренней феррициниевой соли доказано реакцией с сулемой:



Кроме того, данные спектра я.г.р. подтверждают наличие феррициниевой структуры (7). Трихлормеркурат хлормеркурферрициния под действием  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  восстанавливается с одновременной симметризацией в диферроциниртуть. При реакции ферроцинилборной кислоты с меньшим количеством бромистого фенилмagnия мы выделили фенилферроцинил- и дифенилборные кислоты, которые охарактеризованы в виде 8-хинолиловых эфиров. Аналогично реагируют с бромистым фенилмagnием ароматические борные кислоты. Так, из фенилборной кислоты с 50% выходом получен тетрафенилборкалий. Описанные реакции и полученные соединения в дальнейшем будут подробно исследованы.

Трифенилферрицинийборат. Раствор 1 г (4 ммол.) ферроцинилборной кислоты в абсолютном эфире прибавлен постепенно к раствору бромистого фенилмagnия (полученного из 1 г мagnия и 6 г (38 ммол.) бромбензола) при комнатной температуре. После двухчасового перемешивания смесь при охлаждении разложена водой. При перенесении смеси в делительную воронку эфирный слой становился темно-зеленым. Последний несколько раз промыт водой и профильтрован. Через некоторое время из эфирного раствора выпадал темно-зеленый осадок, который отфильтрован, промыт абсолютным эфиром, 1%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , водой, снова абсолютным эфиром и высушен над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Выход 0,25—0,35 г (15—20% от теории).

Найдено %: С 78,35; Н 5,78; Fe 13,37; В 2,59  
 $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{BFe}$ . Вычислено %: С 78,74; Н 5,66; Fe 13,07; В 2,53

Трифенилферрицинийборат нерастворим в эфире и углеводородах, трудно растворим в ацетоне и нитрометане, несколько лучше в хлороформе и дихлорэтане. В растворах постепенно разлагается. Неустойчив на воздухе. В эфирной вытяжке, как показала тонкослойная хроматография, содержатся ферроцен и фенилферроцен, а также дизамещенные борные кислоты.

Разложение трифенилферрицинийбората сулемой. Реакция проведена под азотом. К 0,05 г (0,1 ммол.) трифенилферрицинийбората прибавлен раствор 0,20 г (0,7 ммол.) сулемы в ацетоне, к реакционной смеси добавлено несколько капель воды. После 4-часового стояния смесь нагрета в течение 5 мин. для полного разрушения борорганического соединения. Блестящие темно-синие кристаллы феррициниевой соли отфильтрованы, промыты ацетоном. Получено 0,08 г (94% от теории) соли.

Найдено %: С 16,40; Н 1,47; Fe 7,65; Hg 54,24; Cl 19,40  
 $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{FeHg}_2\text{Cl}_4$ . Вычислено %: С 16,50; Н 1,25; Fe 7,67; Hg 55,10; Cl 19,48

Вещество плохо растворимо в органических растворителях. Кристаллизуется из воды. Ацетоновые вытяжки соединены, ацетон отогнан до четверти объема, остаток разбавлен водой. Выпавший осадок фенилмеркурхлорида отфильтрован, промыт водой и высушен. Выход 0,105 г (95% от теории). После перекристаллизации из ацетона т. пл. 250°. Смешанная проба с заведомым образцом плавится без депрессии.

Восстановление и симметризация трихлормеркурата хлормеркурферрициния. Соль (0,13 г) растиралась в фарфоровой чашке с насыщенным раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Через 15 мин. оранже-



вый осадок отфильтрован, промыт водой и высушен над  $P_2O_5$ . Выход диферроценилртути — 0,05 г (50% от теории). После перекристаллизации из ксилола т. пл. 248—249°. Лит. данные: т. пл. 233—236°<sup>(8)</sup>, 248—249°<sup>(9)</sup>.

8-Хинолиловый эфир фенолферроценилборной кислоты. Реакция проведена в токе азота. Раствор 1 г (4 ммол.) ферроценилборной кислоты в абс. эфире прибавлен по каплям к раствору бромистого фенолмагния (полученному из 0,8 г магния и 4,3 г (27 ммол.) бромбензола) при охлаждении до  $-70^\circ$ . Смесь оставлена на ночь. На следующий день раствор отделен от осадка, вылит на сухой лед. Эфирная вытяжка промыта водой, эфир отогнан в вакууме. К остатку, растворенному в спирте, добавлен раствор 0,9 г 8-оксихинолина в спирте. Выпавший осадок отфильтрован, промыт водой и высушен. Получено 0,37 г 8-хинолилового эфира фенолферроценилборной кислоты (20% от теории). После перекристаллизации из спирта т. пл. 175—176°. Тонкослойная хроматография на силуфоле  $UV_{254}$  доказывает индивидуальность вещества. Вещество устойчиво к гидролизу.

Найдено %: С 72,07; Н 5,04; N 3,46; Fe 12,84; В 2,38

$C_{25}H_{20}BFeNO$ . Вычислено %: С 71,99; Н 4,83; N 3,36; Fe 13,39; В 2,59

8-Хинолиловый эфир дифенилборной кислоты. Реакция проведена в токе азота. Раствор 0,5 г (4 ммол.) фенолборной кислоты в абс. эфире прибавлен по каплям к бромистому фенолмагнию (из 0,8 г магния и 4,3 г (27 ммол.) бромбензола) при  $-70^\circ$ . Смесь оставлена на ночь. На следующий день разложена при охлаждении 5%  $H_2SO_4$ . Эфирная вытяжка промыта водой и эфир отогнан. Остаток растворен в спирте, к нему добавлен спиртовый раствор 0,45 г 8-оксихинолина. Сразу выпал желтый осадок, который отфильтрован, промыт водой, высушен. Получено 0,35 г 8-хинолилового эфира дифенилборной кислоты (28% от теории). После перекристаллизации из спирта т. пл. 203—204°. Лит. данные: т. пл. 203—204°<sup>(10)</sup>. Вещество устойчиво к гидролизу.

8-Хинолиловый эфир фенол- $\alpha$ -нафтилборной кислоты. Раствор 1,5 г (8 ммол.)  $\alpha$ -нафтилборной кислоты в абсолютном эфире прибавлен по каплям к эфирному раствору бромистого фенолмагния (из 0,8 г магния и 4,3 (27 ммол.) бромбензола) при  $-70^\circ$ . Дальнейшая обработка реакционной смеси такая же, как и в предыдущем опыте. Получено 0,79 г 8-хинолилового эфира фенол- $\alpha$ -нафтилборной кислоты (26% от теории). После перекристаллизации из смеси спирта с бензолом т. пл. 242—243,5°.

Найдено %: С 83,41; Н 5,16; N 4,21; В 3,03

$C_{25}H_{18}BNO$ . Вычислено %: С 83,59; Н 5,05; N 4,45; В 3,01

Тетрафенилборкалий. Раствор 0,5 г (4 ммол.) фенолборной кислоты в абс. эфире прибавлен по каплям к эфирному раствору бромистого фенолмагния (из 6 г (38 ммол.) бромбензола и 1 г магния) при комнатной температуре. После двухчасового перемешивания к реакционной смеси при охлаждении добавлен насыщенный раствор хлористого калия. Образовавшийся осадок промыт водой (оставляя его каждый раз на границе эфир — вода), отфильтрован, промыт на фильтре эфиром. После переосаждения из ацетона эфиром получено 0,73 г тетрафенилборкалия (50% от теории).

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
14 XII 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова и др., ДАН, 149, 1354 (1963). <sup>2</sup> А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, В. Н. Дрозд, ДАН, 154, 1393 (1964). <sup>3</sup> А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова и др., ДАН, 155, 1130 (1964). <sup>4</sup> А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1694. <sup>5</sup> А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова и др., ДАН, 173, 589 (1967). <sup>6</sup> А. Н. Несмеянов, В. Н. Постнов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2371. <sup>7</sup> А. Н. Несмеянов, Р. А. Стукач и др., Теорет. и эксп. хим., 2, 805 (1966). <sup>8</sup> А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевадова и др., ДАН, 97, 459 (1954). <sup>9</sup> M. Rausch, M. Vogel, H. Rosenberg, J. Org. Chem., 22, 900 (1957). <sup>10</sup> J. E. Douglas, J. Org. Chem., 26, 1312 (1961).