

УДК 547.13

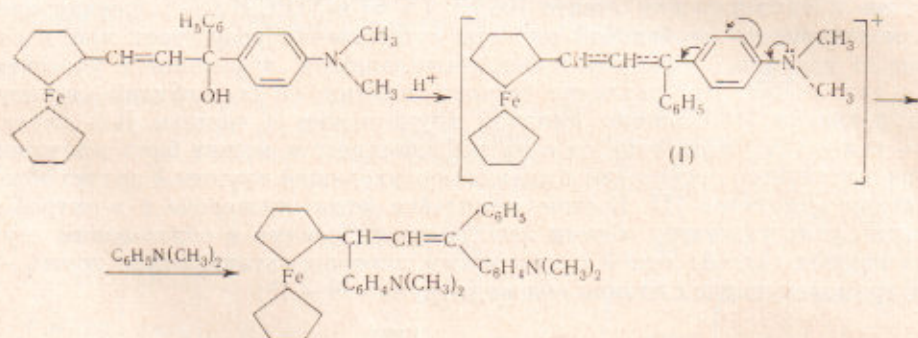
ХИМИЯ

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, В. Н. ПОСТНОВ, И. Ф. ЛЕЩЕВА,
Б. А. СУРКОВ, В. А. САЗОНОВА

О ФЕРРОЦЕНИЛВИНИЛКАРБОНИЕВЫХ ИОНАХ

Винилог дифенилферроценилкарбония в процессе его получения претерпевает аллильный сдвиг, давая α -ферроценилкарбониевый ион (1). Поскольку, известно, что *n*-диметиламиногруппа является сильным стабилизатором карбониевых ионов, интересно сравнить участие в стабилизации аллильного катиона *n*-диметиламинофенильной и ферроценильной группами одновременно.

Тетрафенилборат винилога *n*-диметиламинодифенилферроценилкарбония получен нами из β -ферроценилвинил-*n*-диметиламинодифенилкарбинола осаждением тетрафенилборатом натрия в ледяной уксусной кислоте. Темно-фиолетового цвета соль связывалась своим α -углеродным атомом (относительно ферроцена) с диметиланилином в *n*-положении:



Наличие в спектре п.м.р. продукта этой реакции сигнала метинового протона ($\delta = 4,52$) указывает, что диметиланилин атакуется α -углеродным атомом (по отношению к ферроцену), т. е. так же, как и в случае винилога дифенилферроценилкарбония (1).

Для выяснения структуры полученного нами карбониевого иона сняты спектры его солей — тетрафенилбората и борофторида, а также спектр β -ферроценилвинил-*n*-диметиламинодифенилкарбинола.

Можно предположить, что в делокализации положительного заряда участвует как ферроценильная, так и *n*-диметиламинофенильная группы. Действительно, в спектре соли сигналы протонов замещенного ($\delta = 5,08$ и $\delta = 5,00$) и незамещенного ($\delta = 4,34$) циклопентадиенильных колец смещены в слабое поле по сравнению с сигналом исходного карбинола: $\delta = 4,39$, $\delta = 4,16$ и $\delta = 4,08$ соответственно. Сигналы oleфиновых протонов попадают в область сигналов *n*-дизамещенного и монозамещенного бензольных колец*.

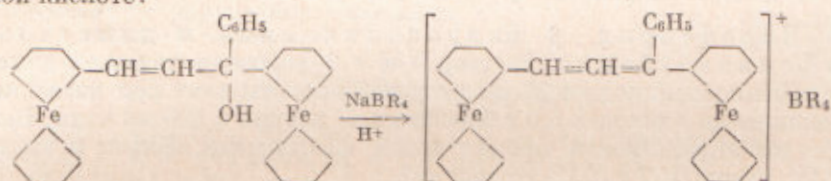
В у.-ф. спектре солей наблюдается λ 241 мμ ($lg \epsilon = 4,69$); 572 мμ ($lg \epsilon = 3,86$); 767 мμ ($lg \epsilon = 3,77$). Такой вид спектров позволяет предположить для полученных солей карбониево-иммниевое строение, что ха-

* Интересно отметить, что в спектре β -ферроценилвинил-*n*-диметиламинодифенилкарбинола в трифторуксусной кислоте наблюдается система четырех уширенных сигналов для протонов замещенного циклопентадиенильного кольца.

рактарно для арилкарбониевых солей с аминогруппой в пара- или орто-положении (²).

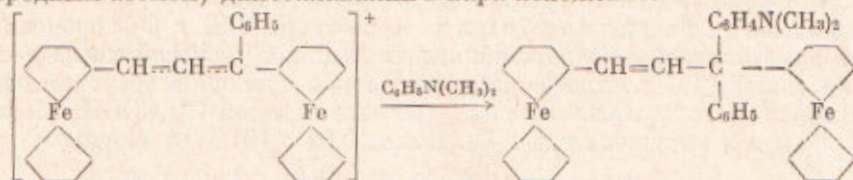
Таким образом, аллильный катион I реагирует, как типичный α -ферроценилкарбониевый ион своим α -углеродным атомом. Это говорит о локализации на последнем значительной части единичного положительного заряда. В нашем случае почти количественное реагирование по α -углеродному атому говорит о превалирующем влиянии ферроценильной группы в стабилизации карбониевого иона по сравнению с *n*-диметиламиногруппой. Это противоречит соотношению σ^+ -констант для ферроценильной и *n*-диметиламинофенильной групп, найденных из кинетических данных. Однако уже сообщалось (³), что термодинамическая стабильность α -ферроценилкарбониевых ионов на несколько порядков выше, чем это следует из кинетических данных. Наш результат — химическая иллюстрация доминирующей роли ферроценильной группы в термодинамически стабильном долгоживущем аллильном катионе (при допущении незначительности участия фенильной группы, что несомненно).

Мы получили также устойчивые соли таких карбониев, в которых аллильный катион стабилизирован двумя ферроценильными группами. Они получены при действии борофторида натрия и тетрафенилбората натрия на β -ферроценилвинил-фенилферроценилкарбинол в ледяной уксусной кислоте:



где R = C₆H₅ или F.

Эти соли карбония легко алкилируют (в данном случае третичным углеродным атомом) диметиламин в пара-положение:



Структура единственного продукта реакции подтверждена спектром п. м. р.: в области слабого поля находятся сигналы бензольного кольца с $\delta = 7,40$ и наложившиеся системы сигналов пара-дизамещенного бензольного кольца и олефиновых протонов в области $\delta = 6,63$ (подтверждено интегрированием).

О структуре карбониевого иона можно судить на основании сравнения спектров п.м.р. солей и соответствующего карбинола.

В спектре β -ферроценилвинил-фенилферроценилкарбинола обнаруживается характерная система сигналов олефиновых протонов типа АВ с $\delta = 6,41$ и $\delta = 6,65$ и константой спин-спинового взаимодействия $J = 15,5$ гц, характерной для транс-конфигурации. Протонам незамененных циклопентадиенильных колец соответствуют сигналы с $\delta = 4,26$ и $\delta = 4,36$ м.д. Спектр борофторида соответствующего карбония указывает на одновременное участие в стабилизации положительного заряда обеих ферроценильных групп. Действительно, сигналы протонов обоих незамененных циклопентадиенильных колец сдвигаются в слабое поле по сравнению с соответствующими сигналами в спектре карбинола на 0,36 м.д. В спектре не наблюдается уже упоминавшаяся система четырех уширенных сигналов, характерных для несимметрично замещенных α -ферроценилкарбониевых ионов.

При помощи метода локального двойного резонанса (INDOR) установлено, что триплеты с $\delta = 5,20$ и $\delta = 5,73$ м.д. относятся к протонам одного замещенного цикlopентадиенильного кольца, а триплеты с $\delta = 5,40$ и $\delta = 5,85$ — к протонам другого, причем последние уширены за счет дальнего спин-спинового взаимодействия с олефиновыми протонами.

Спектры п.м.р. сняты в ацетоне на приборах C60HL фирмы JEOL и HA100D фирмы Varian с гексаметилдисилоксаном в качестве внутреннего эталона.

1. β -Ферроценилвинил-*n*-диметиламинодифенилкарбинол. Реакция проведена под азотом. К раствору *n*-диметиламинофениллития, полученному из 2 г лития и 10 г *n*-бромдиметиланилина в 50 мл абс. эфира, добавлено 2 г ферроценоляцетофенона в 50 мл абс. бензола при энергичном перемешивании. Реакционная смесь перемешивалась еще 1 час при комнатной температуре. Затем добавлена вода. Органический слой промыт несколько раз водой. После удаления растворителя остаток хроматографирован на Al_2O_3 (III степень). Смесью бензол — петролейный эфир (1:2) элюирован β -ферроценилвинил-*n*-диметиламинодифенилкарбинол. Получено 2 г (81% от теории), т. пл. $86-87^\circ$ (из гексана).

Найдено %: C 73,92; H 6,23; N 3,26; Fe 12,85
 $C_{27}H_{27}FeNO$. Вычислено %: C 74,15; H 6,22; N 3,20; Fe 12,77

2. Борофторид β -ферроценилвинил-*n*-диметиламинодифенилкарбинола. Раствор 0,40 г β -ферроценилвинил-*n*-диметиламинодифенилкарбинола в 25 мл уксусной кислоты влит при интенсивном перемешивании в раствор 5,0 г борофторида натрия в 200 мл воды. Выпавший осадок отфильтрован, промыт водой, абсолютным эфиром и высушен над P_2O_5 . Выход 0,37 г (92% от теории).

Найдено %: C 64,14; H 5,24; Fe 10,96; B 2,13; N 2,94
 $C_{27}H_{26}FeBNF_4$. Вычислено %: C 63,94; H 5,17; Fe 11,01; B 2,13; N 2,76

3. Тетрафенилборат β -ферроценилвинил-*n*-диметиламинодифенилкарбиноля. К раствору 0,40 г β -ферроценилвинил-*n*-диметиламинодифенилкарбинола в ледяной уксусной кислоте прибавлен раствор 1,0 г тетрафенилбората натрия в ледяной уксусной кислоте. Выпавшая соль отфильтрована, промыта ледяной CH_3COOH , абсолютным эфиром и высушена над P_2O_5 . Выход 0,62 г (91% от теории).

Найдено %: C 82,30; H 6,59; Fe 7,12; N 1,99
 $C_{57}H_{46}FeNB$. Вычислено %: C 82,82; H 6,27; Fe 7,55; N 1,89

4. Реакция тетрафенилбората β -ферроценилвинил-*n*-диметиламинодифенилкарбиноля с диметиланилином. Тетрафенилборат β -ферроценилвинил-*n*-диметиламинодифенилкарбиноля (0,66 г) растворен в 1 мл диметиланилина, затем реакционная смесь разбавлена эфиром и отфильтрован белый осадок тетрафенилбората диметилфениламмония. Эфирный раствор многократно промыт 1% HCl от диметиланилина, а затем водой. Растворитель удален в вакууме, остаток хроматографирован на Al_2O_3 (III степень). Бензолом элюирован 1-фенил-1,3-бис-(*n*-диметиламинофенил)-3-ферроценилпропен-1. Выход 0,43 г (90% от теории), т. пл. 155° (из метанола).

Найдено %: C 77,63; H 6,59; Fe 10,49; N 5,15
 $C_{35}H_{26}FeN_2$. Вычислено %: C 77,77; H 6,71; Fe 10,33; N 5,19

5. β -Ферроценилвинилфенилферроценилкарбинол. К раствору фениллития, полученному из 1 г лития и 10 г бромбензола в 50 мл абсолютного эфира постепенно прибавлено 1,85 г диферроценилхалкона в 50 мл абсолютного бензола при энергичном перемешивании, которое продолжено еще 1 час при комнатной температуре, затем к реакционной смеси добавлена вода. Органический слой несколько раз промыт во-

дой. После удаления растворителя остаток хроматографирован на Al_2O_3 . Петролевым эфиром элюирован дифенил, смесью бензолпетролейный эфир (2:3) элюирован β -ферроценилвинил-фенил-ферроценилкарбинол. Выход 1,84 г (84% от теории), т. пл. 147° (из спирта).

Найдено %: C 69,32; H 5,09; Fe 22,48
 $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{Fe}_2\text{O}$. Вычислено %: C 69,35; H 5,22; Fe 22,24

6. Борофторид β -ферроценилвинилфенилферроценилкарбония. Получен из 0,40 г β -ферроценилвинилфенилферроценилкарбинола в уксусной кислоте и борофторида натрия (см. опыт 2). Выход 0,42 г (93% от теории).

Найдено %: C 60,77; H 4,57; Fe 20,17; F 12,55
 $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{Fe}_2\text{BF}_4$. Вычислено %: C 60,89; H 4,40; Fe 19,53; F 13,29

7. Реакция борофторида β -ферроценилвинилфенилферроценилкарбония с диметиланилином. Аналогично в условиях опыта 4 из 0,40 г борофторида β -ферроценилвинилфенилферроценилкарбония и диметиланилина получен 1,3-диферроценил-3-фенил-3-диметиламинофенилпропен-1, выход количественный, т. пл. $173-174^\circ$ (из гексана).

Найдено %: C 73,31; H 5,84; Fe 18,35
 $\text{C}_{37}\text{H}_{35}\text{Fe}_2\text{N}$. Вычислено %: C 73,41; H 5,83; Fe 18,45

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
19 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова и др., ДАН, 189, 555 (1969). ² А. Н. Несмеянов, Г. И. Зудкова, В. А. Сазонова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1171. ³ E. A. Hill, R. Wiesner, J. Am. Chem. Soc., 91, 509 (1969).