

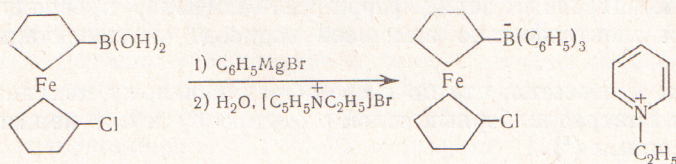
УДК 592. 957+546.72

ХИМИЯ

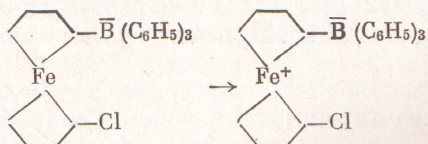
Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, В. А. САЗОНОВА, В. А. БЛИНОВА,
С. Г. ДЯЧЕНКО

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ВНУТРЕННИХ ФЕРРИЦИНИЕВЫХ СОЛЕЙ

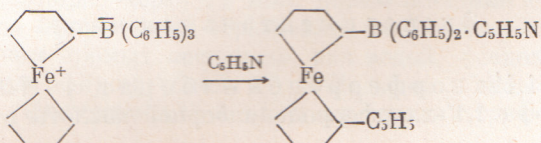
Трифенилферроценилборат-анион легко окисляется кислородом воздуха при комнатной температуре, образуя внутреннюю феррициниевую соль — трифенилферрициний-борат (¹). Более устойчивым оказался анион с ферроценильной группой, содержащей галоген. Так, при действии бромистого фенилмагния на 1,1'-хлорферроценилборную кислоту образуется трифенил-1,1'-хлорферроценил-борат-анион, который в отличие от трифенилферроценилборат-аниона не окисляется кислородом воздуха; в данном случае удается выделить N-этилпиридиниевую соль.



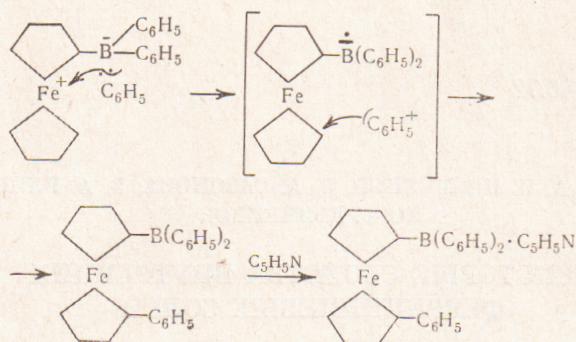
Однако, если на продукт реакции бромистого фенилмагния с 1,1'-хлорферроценилборной кислотой после разложения водой подействовать хиноном, то наблюдается моментальное превращение (при комнатной температуре) трифенил-1,1'-хлорферроценилборат-аниона во внутреннюю соль.



Внутренние феррициниевые соли в растворах неустойчивы. При нагревании трифенилферрициний-бората в бензоле в присутствии пиридина происходит фенилирование свободного цикlopentadiенильного кольца и соль превращается в пиридинат дифенил-1,1'-(фенилферроценил)-бора.



Эту реакцию можно отнести к реакциям «рикошетного» замещения, ранее наблюдавшегося на прямом цианировании феррициний-катиона синильной кислотой в присутствии Fe^{3+} (2), и представить одной из двух схем:

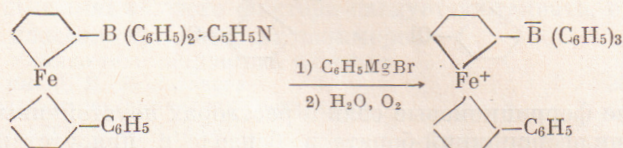


Остающийся на атоме бора по этой схеме лишний электрон (анион-радикала), вероятно, снимается избытком феррициниевой соли.

По-видимому, эта схема наиболее вероятна, так как ферроцен легко подвергается электрофильному замещению и неспособен к радикальным реакциям; феррициний-катион вступает в реакции со свободными радикалами (3). Возможно, что реакции феррициний-катиона со свободными радикалами тоже идут «рикошетным» механизмом: радикал $\text{R}^\cdot$ атакует положительный заряд феррициний-катиона, превращаясь в R^+ , а последний электрофильно замещает водород цикlopентадиенильного кольца.

Кроме того, известно, что по свободнорадикальному механизму протекают реакции тетраарилборных солей с ртутью (4) и α , β -ненасыщенными оксосоединениями (5).

В и.-к. спектре полученного пиридината дифенил-1,1'-(фенилферроцен-ил)-бора отсутствуют частоты, характерные для незамещенного цикlopентадиенильного кольца. При нагревании в спирте (6) это соединение разлагается на фенилферроцен и дифенилборную кислоту, которая охарактеризована в виде 8-хинолилового эфира. При действии бромистого фенилмагния образуется новая внутренняя феррициниевая соль — трифенил-1,1'-фенилферрицинийборат, которая в сравнении с предыдущими внутренними феррициниевыми солями в растворах более устойчива, может быть перекристаллизована. При нагревании в бензоле в присутствии пиридина



снова происходит «рикошетное» перемещение фенила от бора в цикlopентадиенильное кольцо.

Экспериментальная часть

Трифенил-1,1'-хлорферроценилборат N-этилпиридин. Раствор 0,50 г 1,1'-хлорферроценилборной кислоты в абс. эфире при-

бавлен постепенно к раствору бромистого фенилмагния (полученного из 3,5 бромбензола и 0,8 г магния) при комнатной температуре. После 20 мин. перемешивания смесь при охлаждении разложена водой. Эфирный слой отделен от водного, многократно промыт водой, профильтрован. При встряхивании эфирного слоя с водным раствором бромистого N-этилпиридиния выпал осадок трифенил-1,1'-хлорферроценилбората N-этилпиридиния, который отфильтрован, промыт водой и эфиром. Выход соли 0,10 г (6% от теории), кристаллизуется из смеси бензол-ацетон.

Найдено %: С 74,03; Н 5,58; В 1,94; N 2,75; Fe 10,03
 $C_{35}H_{33}BFeClN$. Вычислено %: С 73,78; Н 5,79; В 1,90; N 2,46; Fe 9,80

Трифенил-1,1'-хлорферрициний борат. Опыт проведен так же, как и предыдущий (до встряхивания с раствором бромистого N-этилпиридиния). Затем к эфирному слою добавлен хинон. Раствор сразу стал зеленым. При добавлении гексана выпал темно-зеленый осадок внутренней феррициниевой соли, который отфильтрован, промыт эфиром, водой, 1% HCl, затем снова водой и эфиром. Получено 0,12 г (13% от теории), трифенил-1,1'-хлорферрициний бората.

Найдено %: С 73,02; Н 4,90; В 2,39; Cl 7,48; Fe 12,32
 $C_{28}H_{23}BFeCl$. Вычислено %: С 72,88; Н 4,98; В 2,35; Cl 7,68; Fe 12,11

Вещество умеренно растворимо в эфире, бензоле, ацетоне; нерастворимо в углеводородах. В растворах быстро разлагается.

Пиридинат дифенил-1,1'-фенилферроценилбора. К 0,60 г трифенилферрицинийбората в абс. бензоле добавлено 1,5 мл сухого пиридина. Смесь нагрета до изменения окраски раствора из темно-зеленой в оранжевую. Раствор профильтрован, бензол отогнан в вакууме, к остатку добавлен спирт. Выкристаллизовавшийся осадок оранжевого цвета отфильтрован, промыт спиртом и гексаном. Выход пиридината дифенил-1,1'-фенилферроценилбора 0,40 г (72% от теории). После перекристаллизации из смеси бензол-гексан, а затем переосаждения из абс. бензола гексаном т. пл. 141—143° (в запаянном капилляре).

Найдено %: С 78,17; Н 5,40; Fe 10,70; В 2,10; N 2,71
 $C_{33}H_{28}BFeN$. Вычислено %: С 78,44; Н 5,59; Fe 11,05; В 2,14; N 2,78

Разложение пиридината дифенил-1,1'-фенилферроценилбора в спирте. Пиридинат (0,0221 г) нагрет в спирте в течение получаса. По охлаждении к раствору добавлено 0,007 г 8-оксихинолина. Выпавший светло-желтый осадок 8-хинолилового эфира дифенилборной кислоты, промыт небольшим количеством спирта. Выход 0,009 г (70% от теории), т. пл. 203°. Лит. данные ⁽⁷⁾: т. пл. 203°. Оставшийся спиртовой раствор разбавлен эфиром, промыт водой, 10% H_2SO_4 , затем снова водой. После отгонки эфира получено 0,0104 г (95% от теории) фенилферроценилбората, т. пл. 110—111°. Лит. данные ⁽⁸⁾: т. пл. 110—111°.

Реакция пиридината дифенил-1,1'-фенилферроценилбора с бромистым фенилмагнием (1:3). К реактиву Гриньяра прибавлен раствор 0,50 г пиридината дифенил-1,1'-фенилферроценилбора в абс. эфире. Через 15 мин. перемешивания смесь разложена водой. На границе эфир — вода образовался темно-зеленый осадок. Эфирный слой с осадком промыт несколько раз водой, осадок отфильтрован, промыт на фильтре эфиром, водой, 1% HCl, водой и снова небольшим количеством эфира. Получено 0,16 г (33% от теории) трифенил-1,1'-фенил-

феррицинийбората. После переосаждения из бензольного раствора гексаном вещество анализируется.

Найдено %: С 81,09; Н 5,55; В 2,20; Fe 11,36;
 $C_{34}H_{23}BF_6$. Вычислено %: С 81,14; Н 5,61; В 2,15; Fe 11,10

Феррициниевая соль растворима в эфире, лучше в бензоле, ацетоне; нерастворима в гексане.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
3 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, В. А. Блинова, ДАН, 198, 848 (1971). ² А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1897. ³ A. L. J. Beckwith, R. J. Leydon, Tetrahedron, 20, 791 (1964). ⁴ Г. А. Разуваев, Т. Г. Брилкина, ДАН, 85, 815 (1952). ⁵ В. А. Сазонова, И. И. Назарова, ЖОХ, 26, 3440 (1956). ⁶ C. S. Rondestvedt, R. M. Scribner, C. E. Wulfman, J. Org. Chem., 20, 9 (1955). ⁷ J. E. Douglass, J. Org. Chem., 26, 1312 (1961). ⁸ G. D. Broadhead, P. L. Pauson, J. Chem. Soc., 1955, 367.