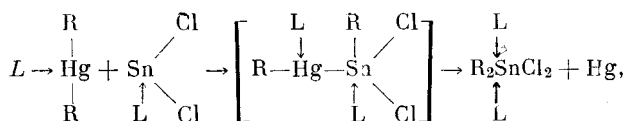


Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Т. П. ТОЛСТАЯ, В. В. КОРОЛЬКОВ

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИМАНТРЕНА И ФЕРРОЦЕНА

Химия цимантрена к настоящему времени изучена достаточно широко. Однако до сих пор не описаны оловоорганические производные цимантрена, содержащие σ -связь олова с циклопентадиенильным кольцом. В ряду ферроцена известно лишь небольшое число такого рода соединений (¹⁻³).

В настоящей статье мы описываем синтез дицимантренилдихлорстаннана и диферроценилдихлорстаннана реакцией А. Н. Несмеянова и К. А. Кочешкова (⁴) из соответствующих симметричных ртутных соединений и хлористого олова в диметоксиэтаноле и некоторые свойства полученных веществ. Реакция ртутьорганических соединений с хлористым оловом проводится обычно в среде абсолютного спирта, сухого ацетона или лигроина. Мы нашли, что прекрасными растворителями для проведения этой реакции являются также диметоксиэтан (ДМЭ) и тетрагидрофуран (ТГФ). Роль последних сводится, вероятно, к тому, что эти полярные апротонные растворители с нуклеофильными свойствами специфически сольватируют атомы металла в исходных компонентах реакции. Этим они усиливают, с одной стороны, восстановительную способность хлористого олова, облегчая перенос электрона (⁵), и, с другой стороны, способствуют отрыву связанного со ртутью радикала вместе с электронной парой связи:



где L — растворитель.

Реакция дицимантренилртути с безводным хлористым оловом в ДМЭ приводит к образованию дицимантренилдихлорстаннана с 80% выходом. В том же растворителе последний образуется и из цимантренилртути. Применение вместо лигроина (⁶) ДМЭ позволило нам также получить этим методом с хорошим выходом (70%, считая на перекристаллизованное вещество) диферроценилдихлорстаннан. Ранее это вещество было получено по той же реакции в ацетоне (³), но с меньшим выходом (62% сырого продукта).

Описанные в работе оловоорганические хлориды цимантрена и ферроцена, вследствие противоположных электронных эффектов цимантренильного и ферроценильного радикалов (⁷), как и следовало ожидать, значительно различаются по своей реакционной способности. Так, хотя оба, и диферроценил-, и дицимантренилдихлорстаннан, подвергаются протолизу при встряхивании их бензольных растворов с крепкой соляной кислотой на холоду, первый, однако, протолизуется значительно быстрее. С другой стороны, дицимантренилдихлорстаннан медленно гидролизуются уже влажной воздухом, а диферроценилдихлорстаннан на воздухе и на свету устойчив и не изменяется неделями. Последний очень устойчив и термически. При нагревании выше температуры плавления он лишь частично разлагается с образованием ферроцена. Дицимантренилдихлорстаннан легко

гидролизуеться холодным разбавленным водно-спиртовым раствором аммиака или соды. Образующийся при этом оловоорганический оксид содержит молекулу кристаллизационной воды. Вещество устойчиво на воздухе при комнатной температуре, но разлагается при попытке удалить из него кристаллизационную воду нагреванием в вакууме.

При действии ацетонового раствора иодистого натрия дицимантренилди-дихлорстаннан легко обменивает анион. Дицимантренилдиодостаннан достаточно устойчив при хранении в темноте и, как большинство иодидов, разлагается на свету. Крайне инертным оказался дицимантренилди-хлорстаннан к действию элементарного иода. В кипящем CCl_4 не образовалось даже следов иодцимантрена. При отмывании же непрореагировавшего иода раствором тиосульфата натрия произошла замена аниона у атома олова. Из раствора в CCl_4 выделено вещество, идентичное полученному обменной реакцией дицимантренилди-хлорстаннана с иодистым натрием. В более жестких условиях (9-часовое кипячение в бензоле) образовались лишь следы иодцимантрена. Основная часть исходного вещества вновь превратилась в дицимантренилдиодостаннан (при удалении избытка иода). Помимо этого, выделено незначительное количество кристаллов черного цвета, не растворимых в воде и обычных органических растворителях и содержащих галоид. Возможно, это комплекс дицимантренилди-хлорстаннана с иодом, подобный комплексам, описанным для ферроцена и его соединений⁽⁸⁾, однако мы не исследовали его ближе. Действие на металлические производные цимантрена хлора, даже связанного (в виде фенилиоди-хлорида), направляется прежде всего на π -связь марганец-кольцо. Реакция фенилиоди-хлорида как с цимантренилртути-хлоридом, так и с цимантренилтрихлорстаннаном, описанным ниже, даже в мягких условиях приводит к разрушению цимантреновой системы. В обоих случаях из реакции выделены лишь хлористый марганец и иодбензол. Реакция, обратная симметризации, между дицимантренилди-хлорстаннаном и хлорным оловом приводит к образованию с выходом 73% цимантренилтрихлорстаннана. Вещество плавится при 74–77°, крайне легко гидролизуеться на воздухе. Гидролиз этого вещества водным аммиаком в спирте приводит к цимантренилстанноновой кислоте — мало растворимому в воде порошку почти белого цвета, растворяющемуся в водном растворе щелочи, из которого кислота может быть выделена обратно при действии углекислоты.

Дицимантренилди-хлорстаннан образует прочный комплекс с диметил-формамидом состава 1:1. Аналогичные комплексы описаны для ряда диарилди-хлорстаннанов⁽⁹⁾, однако в их состав входит по две молекулы ДМФА. В отличие от самого дицимантренилди-хлорстаннана, его комплекс с молекулой ДМФА имеет более высокую температуру плавления и не гидролизуеться на воздухе. Комплекс сохраняется длительное время без изменений и не диссоциирует.

1. Симметризация цимантренилртути-хлорида с цимантренилди-хлорстаннитом натрия. Смесь 21,63 г (49 ммол.) цимантренилртути-хлорида в 15 мл спирта и 350 мл воды и свежеприготовленного раствора станнита натрия (из 15 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 200 мл воды и 400 мл 20% раствора едкого натра) оставлена на сутки. Осадок отфильтрован и экстрагирован ацетоном. Из ацетонового раствора дицимантренилртути выделена водой и отделена от остатка металлической ртути растворением в бензоле. По испарении бензола получено 13,1 г (88%) дицимантренилртути с т. пл. 178–179,2°. По⁽¹⁰⁾ т. пл. 178–179° (из бензола).

2. Дицимантренилди-хлорстаннан. Раствор 9,12 г (15 ммол.) дицимантренилртути и 3,75 г (19 ммол.) обезвоженного по⁽¹¹⁾ хлористого олова в 75 мл абс. ДМЭ кипятится 2,5 часа, по охлаждении отделен от ртути (2,5 г, 83%) и охлажден до 0°. Осадок дицимантренилди-хлорстаннана (4,5 г) промыт гексаном и высушен. Т. пл. 100–101,5°. Фильтрат упарен в вакууме досуха, остаток последовательно обработан гексаном и бен-

золом. Из бензольного раствора выделено еще 3,64 г сырого дицимантренилдихлорстаннана. После перекристаллизации из гептана получено 2,7 г вещества с т. пл. 104—105,5°.

Найдено %: C 32,36; H 1,65; Cl 12,14
C₁₆H₈Cl₂Mn₂O₆Sn. Вычислено %: C 32,25; H 1,36; Cl 11,90

Суммарный выход равен 7,2 г (80%).

3. Реакция цимантренилмеркурхлорида с хлористым оловом. В условиях опыта № 2 из 0,88 г (2 ммол.) цимантренилмеркурхлорида и 0,40 г (2,1 ммол.) SnCl₂ в 20 мл сухого ДМЭ получено 0,32 г (54%) дицимантренилдихлорстаннана и выделилось 0,31 г. (77%) металлической ртути.

4. Диферроценилдихлорстаннан. В условиях опыта № 2 из 2,86 г (5 ммол.) диферроценилртути и 1,45 г (7,5 ммол.) SnCl₂ в 50 мл абс. ДМЭ получено 1,93 г (69%) перекристаллизованного из *n*-гептана диферроценилдихлорстаннана с т. пл. 148—149°.

Найдено %: C 42,65; H 3,45; Cl 12,76
C₂₀H₁₈Cl₂Fe₂Sn. Вычислено %: C 42,92; H 3,23; Cl 12,67

По (3) т. пл. 157—158°.

5. Отношение диферроценилдихлорстаннана к нагреванию. 0,12 г диферроценилдихлорстаннана медленно нагревалось в запаянной ампуле, заполненной сухим аргоном до 150° и выдерживалось при этой температуре 10 мин. По охлаждении содержимое ампулы последовательно обработано холодным петролейным эфиром и горячим *n*-октаном. Из первого выделено 0,03 г ферроцена (т.с.х. на Al₂O₃ со свидетелями), а из второго 0,07 г исходного вещества с т. пл. 145—148°.

6. Протолиз диферроценилдихлорстаннана. Раствор 0,12 г (0,2 ммол.) диферроценилдихлорстаннана в 8 мл бензола встряхивался в течение 1 часа с 5 мл конц. соляной кислоты и оставлен на ночь. По отгонке бензола от промытого и высушенного раствора получено 0,07 г (88%) ферроцена с т. пл. 170—173°.

7. Протолиз дицимантренилдихлорстаннана. В условиях опыта № 6, но через двое суток, из 0,18 г (0,3 ммол.) дицимантренилдихлорстаннана получено 0,13 г (количественно) цимантрена с т. пл. 75—77°.

8. Гидролиз дицимантренилдихлорстаннана. К раствору 0,26 г (0,44 ммол.) дицимантренилдихлорстаннана в 10 мл спирта добавлено 3 мл конц. раствора аммиака. Через 3 часа осадок отфильтрован, промыт водой, спиртом, эфиром. Получено 0,18 г (76%) окиси дицимантренилолова. Выше 230° вещество бурет, выше 240° темнеет и разлагается.

Найдено %: C 34,56; H 1,89
C₁₆H₁₀Mn₂O₈Sn. Вычислено %: C 34,39; H 1,81

9. Замена аниона в дицимантренилдихлорстаннанае. Раствор 0,2 г (0,33 ммол.) дицимантренилдихлорстаннана в 5 мл сухого ацетона слит с раствором 0,1 г (0,67 ммол.) безводного иодистого натрия в 5 мл ацетона. Остаток по отгонке растворителя перекристаллизован из гептана. Выход дицимантренилдиодстаннана 0,18 г (69%), т. пл. 120—122°.

Найдено %: C 24,97; H 1,29
C₁₆H₈I₂Mn₂O₆Sn. Вычислено %: C 24,68; H 1,04

10. Действие иода на дицимантренилдихлорстаннан.
а) Раствор 0,6 г (1 ммол.) дицимантренилдихлорстаннана и 0,76 г (3 ммол.) иода в 50 мл CCl₄ кипятился 2 часа. По охлаждении раствор обесцвечен водным раствором тиосульфата натрия. Остаток по отгонке растворителя дважды извлечен кипящим гептаном, из которого по охлаждении выпало 0,4 г (51%) дицимантренилдиодстаннана с т. пл. 115—116°, не обнаруживающего депрессии т. пл. с дицимантренилдиодстаннаном,

полученным в опыте № 9. Смешанная проба выделенного из реакции дицимантренилдиiodстаннана с исходным дицимантренилдихлорстаннана расплавилась в интервале 70—88°. 6) Раствор 0,4 г (0,67 ммол.) дицимантренилдихлорстаннана и 0,47 г (1,9 ммол.) иода в 32 мл сухого бензола кипятится 9 час. Бензол и часть иода отогнаны в вакууме. Остаток извлечен петролейным эфиром. При этом осталось 0,06 г темного органического вещества, содержащего галоид. Раствор в петролейном эфире обесцвечен раствором тиосульфата натрия. По удалении растворителя осталось 0,17 г дицимантренилдиiodстаннана с небольшой примесью иодцимантрена (т.с.х. на Al_2O_3 со свидетелями).

11. Комплекс дицимантренилдихлорстаннана с ДМФА. Раствор 0,21 г (0,35 ммол.) дицимантренилдихлорстаннана и 1 мл ДМФА в абсолютном эфире оставлен на ночь в холодильнике. Эфир выпарен, остаток перекристаллизован из хлороформа. Выход комплекса количественный. Т. пл. 182—183°.

Найдено %: С 34,02; Н 2,37; N 2,42; Cl 10,64
 $C_{19}H_{15}Cl_2Mn_2NSn$. Вычислено %: С 34,12; Н 2,26; N 2,09; Cl 10,60

Московский государственный университет
 им. М. В. Ломоносова

Поступило
 20 X 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. Dado, H. Suzuki, T. Takiguchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 288 (1970).
- ² J. P. Pellegrini, I. J. Spiliners, U.S. Pat. 3 350 434, 1967; *Chem. Abstr.*, **68**, 49 789 g (1968); U.S. Pat. 3 390 087, 1968; *Chem. Abstr.*, **69**, 68784p (1968).
- ³ H. Rosenberg, U.S. Pat. 3 426 053, 1969; *Chem. Abstr.*, **70**, 78551v (1969).
- ⁴ A. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, *ЖРХО*, **62**, 1795 (1930); *Ber.*, **63**, 2496 (1930).
- ⁵ L. I. Zakharkin, O. Yu. Okhlobystin, B. N. Strunin, *J. Organomet. Chem.*, **4**, 349 (1965).
- ⁶ A. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, О. А. Несмеянова, *Изв. АН СССР, ОХН*, 1962, 47.
- ⁷ A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova et al., *J. Organomet. Chem.*, **11**, 577 (1968).
- ⁸ A. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, О. А. Несмеянова, *ДАН*, **100**, 1099 (1955).
- ⁹ T. N. Srivastava, Beena Mirza, *J. Organomet. Chem.*, **32**, 331 (1971).
- ¹⁰ M. Cais, J. Kozikowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5667 (1960).
- ¹¹ H. Stephen, *J. Chem. Soc.*, **1930**, 2786.