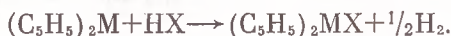


Академик Г. А. РАЗУВАЕВ, В. Н. ЛАТЯЕВА, А. Н. ЛИНЕВА,
С. В. ЗЕЛЕНЕВ

РЕАКЦИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ВАНАДИЯ И ТИТАНА

Ранее было показано, что при взаимодействии дициклопентадиенилтитана и дициклопентадиенилванадия с ацильными перекисями наблюдается расширение координационной сферы переходного металла. Ацилокси-радикалы перекиси, присоединяясь к металлу, давали циклопентадиенил-ацилаты разного состава. Существенное отличие в реакционной способности $(C_5H_5)_2Ti$ и $(C_5H_5)_2V$ по отношению к ацильным перекисям заключалось в преимущественном сохранении сандвич-структуры в случае титаноцена и отщеплении одной C_5H_5 -группы для производных ванадия ⁽¹⁾. Можно было ожидать, что подобные закономерности будут повторяться в реакциях Cr_2Ti и Cr_2V с карбоновыми кислотами.

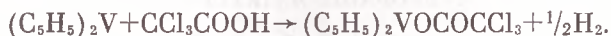
Как известно, $(C_5H_5)_2M$, где $M=Ti, V$, реагируют с галоидоводородами в неполярных растворителях:



Эта реакция часто служит для доказательства π - $(C_5H_5)_2M$ -структуры ⁽²⁾.

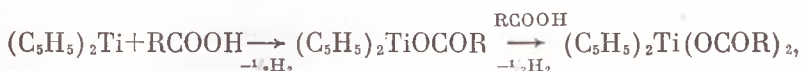
Казалось интересным проследить за судьбой дициклопентадиенильного фрагмента $(C_5H_5)_2M$ в реакциях с карбоновыми кислотами. С этой целью проводились реакции ванадоцена с муравьиной, уксусной, трихлоруксусной, бензойной, *m*-нитробензойной, фталевой кислотами, а также титаноцена с уксусной и бензойной кислотами. Взаимодействие между компонентами (1:1 и 1:2) происходило в бензольных растворах при комнатной температуре и сопровождалось резким изменением окраски реакционной смеси, выделением газообразного водорода и, как правило, осаждением кристаллических темноокрашенных циклопентадиенилацилатов. В большинстве случаев в продуктах реакции присутствовал циклопентадиен и состав полученных ацилатов соответствовал моноциклопентадиенильным производным $(C_5H_5)_2M(OCOR)_2$.

Однако в случае реакции ванадоцена с трихлоруксусной кислотой π -дициклопентадиенильная структура не разрушалась.



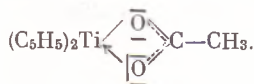
Специальными опытами показано, что монотрихлорацетат дициклопентадиенилванадия не реагирует с избытком трихлоруксусной кислоты.

Сохранение $(C_5H_5)_2M$ -фрагмента и образование дициклопентадиенилмоно- и диацилатов наблюдалось при реакциях титаноцена с уксусной и бензойной кислотами:



где $R=CH_3, C_6H_5$. При взаимодействии эквимольных количеств титаноцена и уксусной кислоты основным продуктом реакции является $(C_5H_5)_2TiOCOSH_3$, стабилизированный по Коутсу ⁽³⁾ за счет образования

хелатного цикла:



В большинстве разобранных реакций ванадоцена с органическими кислотами (1:2) в продуктах найдены газообразный водород (0,44–0,50 моля

Таблица 1

Соединение	Выход, %	C, %	H, %	V, %	Положение полос поглощения и.-к. спектра, см ⁻¹
$C_5H_5V(OCOH)_2$	73	$\frac{41,20}{40,77}$	$\frac{2,92}{3,40}$	$\frac{24,80}{24,75}$	755 с., 818 о. с., 1025 ср., 1380 о. с., 1475 с., 1650 о. с.
$C_5H_5V(OCOCH_3)_2$	75	$\frac{46,03}{46,15}$	$\frac{4,71}{4,70}$	$\frac{21,78}{21,79}$	550 сл., 620 ср., 657 ср., 807 с., 827 ср., 1030 ср., 1450 о. с., 1635 о. сл.
$C_5H_5V(OCOC_6H_5)_2$	80–90	$\frac{63,70}{63,68}$	$\frac{4,08}{4,19}$	$\frac{14,11}{14,21}$	490 ср., 675 с., 730 о. с., 805 о. с., 1010 ср., 1080 ср., 1180 ср., 1420 о. с., 1580 с., 1635 ср.
$(C_5H_5)_2VOCOCCL_3$	70	$\frac{41,94}{41,92}$	$\frac{3,01}{2,91}$	$\frac{14,54}{14,84}$	550 сл., 690 ср., 745 с., 835 о. с., 1000 сл., 1020 сл., 1085 о. сл., 1345 ср., 1480 о. с., 1640 с., 1680 с.

Примечание. Цифры над чертой — найдено, под чертой — вычислено.

на моль ванадоцена), циклопентадиен (0,7–0,8 моля) и моноциклопентадиенилдиацилаты ванадия:



где R=H, CH₃, C₆H₅.

Характеристики полученных продуктов сведены в табл. 1. Состав их доказан химическими реакциями с этилатом натрия и хлористым водородом (¹). Большая лабильность л-связи C₅H₅—V по сравнению с C₅H₅—Ti в реакциях ванадоцена и титаноцена с карбоновыми кислотами согласуется с данными по энергии диссоциации связей C₅H₅—V и C₅H₅—Ti, ранее определенных равными 88 и 108 ккал/моль (⁴).

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
14 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Разуваев, В. Н. Лагяева, А. Н. Линева, ЖОХ, т. 39, 408 (1969); т. 40, 1804 (1970); т. 41, 1556 (1971). ² F. W. Siegert, H. J. De Liefde Meijer, J. Org. Chem., v. 15, 131 (1968); v. 20, 141 (1969). ³ R. S. P. Coutts, P. C. Wailless, Austral. J. Chem., v. 20, 1579 (1967). ⁴ В. И. Тельной, И. Б. Рабинович и др., ДАН, т. 197, 1348 (1971).