

УДК 547.43

ХИМИЯ

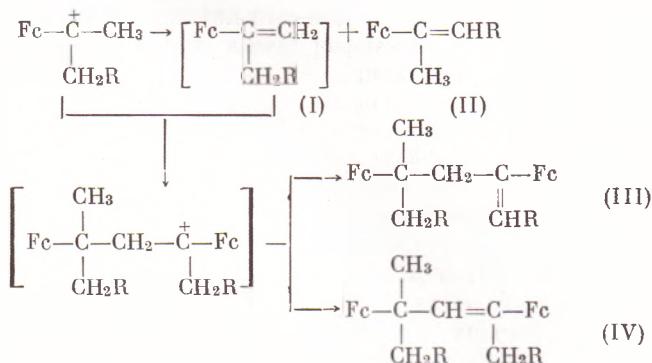
**Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, В. А. САЗОНОВА, Б. А. СУРКОВ,
В. М. КРАМАРОВ**

ДИАЛКИЛФЕРРОЦЕНИЛКАРБОНИЕВЫЕ ИОНЫ

Различные α -ферроценилкарбониевые ионы, содержащие при катионном атоме углерода две алкильные группы, изучались до настоящего времени лишь в растворах, без выделения в виде твердых солей.

Нами получены тетрафенилбораты диметил-, метилэтил-, диэтил- и метил-*n*-бутилферроценилкарбониев при взаимодействии соответствующих карбинолов с раствором тетрафенилбората натрия в ледяной уксусной кислоте. Они представляют собой светло-коричневые мелкокристаллические порошки, довольно неустойчивые при хранении. Как и ранее полученные в нашей лаборатории арилферроценилкарбониевые ионы (⁴), тетрафенилбораты диалкилферроценилкарбониев способны алкилировать пиридин по атому азота с образованием соответствующих пиридиниевых солей. Выделенные в индивидуальном состоянии тетрафенилбораты N-(α -ферроценил)-изопропил-, N-(α -ферроценил)-втор.-бутил- и N-(α -ферроценил- α -метил)-амилпиридиниев представляют собой светло-желтые мелкокристаллические порошки, значительно более устойчивые при хранении, чем исходные карбониевые ионы. При хранении в течение 3–5 суток при комнатной температуре тетрафенилбораты диалкилферроценилкарбониев превращаются в вязкое темно-коричневое масло, из которого после тонкослойной хроматографии на Al₂O₃ (II степень) получены три фракции: первая — алкан II, вторая — смесь димеров III и IV, а третья — исходный карбинол.

Ранее⁽²⁾ описано получение 2,4-диферроценил-4-метилпентена-1 (III, R=H) и 2,4-диферроценил-4-метилпентена-2 (IV, R=H).



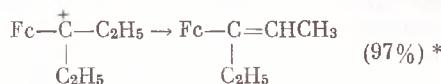
R	Сухие тетрафенилбораты карбониев					Пиридиниевые соли в нитрометане				
	Выход, %			III : IV	I : II	Выход, %			I : II	
	II	III+IV	I			II	III+IV	I		
H	22	74	—	4 : 1	—	27	67	—	—	
CH ₃	41	48	24	2 : 1	0,6	80	10	5	0,06	
C ₃ H ₇	47	44	22	3 : 2	0,5	83	3	4,5	0,02	

при выливании на лед или в воду раствора диметилферроценилкарбония в 98% серной кислоте.

Нами установлено, что и при хранении сухого тетрафенилбората диметилферроценилкарбония образуются те же самые соединения. Это говорит об ионном характере распада сухих тетрафенилборатов диалкилферроценилкарбониев и подтверждает справедливость приведенной схемы. Возможность радикального разложения тетрафенилборатов диалкилферроценилкарбониев в наших условиях исключена, поскольку отсутствуют продукты восстановительной димеризации соответствующих карбониев: 2,3-диферроценил-2,3-диметилбутан⁽²⁾ и 3,4-диферроценил-3,4-диметилгексан, полученный нами по методу⁽³⁾ из 2-ферроценилбутена-2 в системе Zn+ +HBr+CH₃CO₂H, т. пл. 140–145° (по-видимому, смесь диастереомеров), спектр п.м.р. (C₆H₆): δ=1,30 м.д. (т., 6Н, J=7 Гц), 1,44 (с., 6Н), 3,45 (к., 4Н, J=7 Гц), 3,70 (м., 4Н), 3,84 (м., 4Н) и 4,15 (с., 10Н).

Для метилэтил- и метил-*n*-бутилферроценилкарбониевых ионов возможны два пути первоначального отщепления протона: от метильной группы (по правилу Гофмана) и от метиленовой группы (по правилу Зайцева) с образованием двух изомерных алканов I и II.

«Гофмановский» алкан I оказывается более активным в отношении присоединения исходного карбониевого иона, чем трехзамещенный «зайцевский» алкан II. Это доказывается тем, что при разложении в качестве модельного соединения тетрафенилбората диэтилферроценилкарбония получается с количественным выходом 3-ферроценилпентен-2, и на хромато-



граммах отсутствуют даже следы димеров, аналогичных III и IV. Поэтому димерные алканы III и IV (R=CH₃ и *n*-C₃H₇) могли получиться только из «гофмановского» алкена I, как это приведено на схеме, а образующийся «зайцевский» алкан II остается неизменным. Действительно, в спектрах п.м.р. (CCl₄) вторых хроматографических фракций, полученных при распаде тетрафенилборатов метилэтил- и метил-*n*-бутилферроценилкарбониев, обнаружены специфические единичные сигналы в области 2,4–2,5 м.д., которые можно приписать центральной метиленовой группе димера III (R=CH₃ и C₃H₇) на основе сопоставления с δ=2,38 м.д. (CDCl₃) для 2,4-диферроценил-4-метилпентена-1 (III, R=H)⁽⁴⁾. По интегральной интенсивности этого хорошо отделившегося сигнала мы смогли судить о соотношении димеров III и IV в смеси. Кроме того, спектр п.м.р. димеров III и IV (R=CH₃) содержал два мультиплета в области винильных протонов δ=5,19 и 6,05 м.д. На основе их интегральных интенсивностей, а также сопоставления с данными п.м.р. для димеров III и IV при R=H⁽⁴⁾ проведено отнесение: δ=5,19 м.д. соответствует винильному протону димера III (R=CH₃), а δ=6,05 м.д. — винильному протону димера IV (R=CH₃).

Разделение димеров III и IV, когда R=H, осуществлено многократной тонкослойной хроматографией на Al₂O₃. В случае R=CH₃ и C₃H₇ разделение смеси димеров III и IV представляет настолько большие трудности, что даже после многократной тонкослойной хроматографии нам удалось лишь обогатить смесь изомером III до содержания 80% (вместо первоначальных 66%) при R=CH₃. Образование в результате распада сухих тетрафенилборатов метилэтил- и метил-*n*-бутилферроценилкарбониев значительного количества димеров III и IV свидетельствует о промежуточном воз-

* 3-Ферроценилпентен-2 получен в виде темно-красного масла, спектр п.м.р. (CCl₄): δ=1,08 м.д. (т., 3Н, J=8 Гц), 1,63 (д., 3Н, J=7 Гц), 2,35 (к., 2Н, J=8 Гц), 3,91 (с.. 5Н), 3,94 (м., 2Н), 4,08 (м., 2Н), 5,55 (к., 1Н, J=7 Гц).

никновении «гофмановского» алкена I (его количество равно половине выхода димеров III и IV, как это ясно из стехиометрии реакции).

При растворении полученных нами пиридиниевых солей в нитрометане наблюдается изменение окраски от темно-красной до темно-желтой в течение приблизительно 30 мин. Как и при распаде сухих тетрафенилборатов диалкилферроценилкарбониев, после тонкослойной хроматографии получено три соответствующих фракции.

Для тетрафенилбората N -(α -ферроценил)-изопропилпиридина выходы 2-ферроценилпропена и димеров III и IV ($R=H$) приблизительно такие же, как и в случае распада сухого тетрафенилбората диметилферроценилкарбония. Тетрафенилбораты N -(α -ферроценил)-втор.-бутил- и N -(α -ферроценил- α -метил)-амилпиридиниев разлагаются в нитрометане с преимущественным образованием «зайцевского» алкена II ($R=CH_3$ и C_3H_7).

Для объяснения различного разложения карбониевых ионов и их пиридиниевых солей нами проведено сравнительное изучение разложения тетрафенилбората метилэтилферроценилкарбония и соответствующей пиридиниевой соли в одинаковых условиях. В качестве растворителя оказался пригодным ацетонитрил, так как тетрафенилбораты и карбония и пиридина достаточно растворимы в нем.

При разложении тетрафенилбората метилэтилферроценилкарбония в ацетонитриле получается лишь 16% 2-ферроценилбутена-2 («зайцевского» алкена II) *, а при разложении в ацетонитриле тетрафенилбората N -(α -ферроценил)-втор.-бутил-пиридина этот алкан получен с 71% выходом. Преимущественное образование «зайцевского» алкена II наблюдалось также при разложении тетрафенилбората метилэтилферроценилкарбония в ацетонитриле с небольшой добавкой пиридина.

Таким образом, нами обнаружена аномальная региоселективность отщепления протона от несимметричных диалкилферроценилкарбониевых ионов в зависимости от основности среды: при разложении тетрафенилбората метилэтилферроценилкарбония в ацетонитриле (слабом основании) получается незначительное количество «зайцевского» алкена II, а для разложения соответствующей пиридиниевой соли, очень легко диссоциирующей по связи C—N, и для разложения тетрафенилбората метилэтилферроценилкарбония в ацетонитриле с добавкой пиридина (более сильного основания) характерны высокие выходы «зайцевского» алкена II.

Обычно карбониевые ионы, образующиеся на первой стадии мономолекулярного отщепления $E1$, превращаются преимущественно в «зайцевские» алкены, и основность растворителя не оказывает влияния на региоселективность реакций $E1$. Напротив, «горячие» карбониевые ионы, получающиеся, например, в реакциях дезаминирования, образуют преимущественно «гофмановские» алкены (*). Исключительно высокая термодинамическая стабильность α -ферроценилкарбониевых ионов не позволяет сопоставить их с «горячими» карбониевыми ионами.

Аномальную региоселективность отщепления протона от несимметричных диалкилферроценилкарбониевых ионов можно объяснить, если предположить, что пара $3d$, электронов атома железа, участвующая по одной из гипотез (*) в стабилизации положительного заряда на α -углеродном атоме, играет роль «уходящей» группы при отщеплении протона, и это делает процесс отщепления похожим на обычное бимолекулярное отщепление $E2$, для которого участие основания в переходном состоянии и его сила предопределяют син- или антимеханизм отщепления, а тем самым региоселективность процесса (§).

Ацетилферроцен получен при действии уксусного ангидрида на ферроцен в присутствии 85% H_3PO_4 (*). Пропионилферроцен синтезирован пами

* Вторая фракция (82%) представляет собой, по-видимому, смесь продуктов гомо- и гетероаннелиарной циклизации промежуточного димерного карбониевого иона (аналогично (§)). Подобные результаты получены нами и при разложении тетрафенилбората метилэтилферроценилкарбония в нитробензоле.