

УДК 547.13

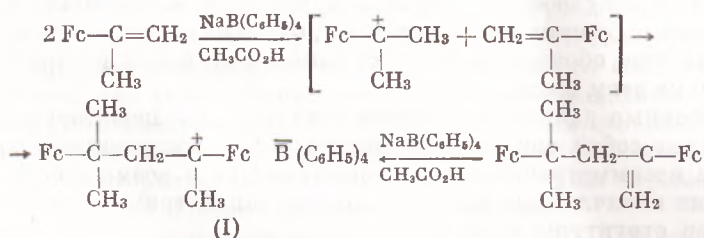
ХИМИЯ

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Б. А. СУРКОВ, В. А. САЗОНОВА

**ДИМЕРИЗАЦИЯ И ФРАГМЕНТАЦИЯ
 α -ФЕРРОЦЕНИЛКАРБОНИЕВЫХ ИОНОВ**

Тетрафенилбораты диалкилферроценилкарбониев получены нами из диалкилферроценилкарбинолов в уксуснокислом растворе $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ и изучены их превращения в различных условиях (¹). В настоящей работе исследована возможность получения тетрафенилборатов α -ферроценилкарбониев из соответствующих алкенов.

При добавлении изопропенилферроцена к уксуснокислому раствору $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ тотчас образуется карбониевая соль в виде темно-красного осадка, отличающаяся как по цвету и элементному анализу, так и по химическим свойствам от тетрафенилбората диметилферроценилкарбония (¹). Полученная карбониевая соль представляет собой продукт присоединения диметилферроценилкарбония к изопропенилферроцену — тетрафенилборат метил-(2-ферроценил-2-метилпропил)-ферроценилкарбония (I). Идентичная соль образуется в тех же условиях из 2,4-диферроценил-4-метилпентена-1.



Таким образом, нам удалось зафиксировать промежуточную стадию димеризации, которую ранее лишь предполагали для объяснения превращений изопропенилферроцена в муравьиной кислоте (²).

Вследствие неустойчивости тетрафенилбората метил-(2-ферроценил-2-метилпропил)-ферроценилкарбония в растворах мы попытались снять спектр п.м.р. раствора 2,4-диферроценил-4-метилпентена-1 в трифторуксусной кислоте. Однако, вопреки ожиданиям, спектр п.м.р. полученного темно-красного раствора соответствовал спектру п.м.р. диметилферроценилкарбониевого иона (³) δ (м.д.): 2,25 (с, 6H), 4,79 (с, 5H), 4,92 (т, 2H) и 6,22 (т, 2H), т. е. обнаружена аномально легкая фрагментация исходного димерного алкена по C—C-связи. Еще более интересна фрагментация циклических димеров II и III, при растворении которых в трифторуксусной кислоте также получен спектр п.м.р. диметилферроценилкарбониевого иона. Это еще одно проявление значительной основности ц.п.д. колец ферроценовой системы (^{4, 5}) (схема 1).

Эти результаты позволяют говорить о взаимной превращаемости рассматриваемых соединений: в сильнокислой среде наибольшей термодинамической стабильностью обладает диметилферроценилкарбониевый ион, а понижение кислотности среды приводит к образованию димерного карбония (I) и через него — к продуктам гомо- и гетероаннулярной циклизации или к димерным алкенам (^{2, 6}).

раствор разбавлен эфиром и многократно промыт водой. Эфирный слой высушен CaCl_2 . После удаления растворителя остаток хроматографирован в тонком слое Al_2O_3 (II степ.) петролейным эфиром. Получено менее 3% изопрופןилферроцена и смесь циклических производных II и III (~90% от теоретического), спектры п.м.р. которых соответствовали описанным (^{2, 7}).

б) Разложение в ацетоне и тетрагидрофуране. Тетрафенилборат метил-(2-ферроценил-2-метилпропил)-ферроценилкарбоний (0,3—0,5 г) встряхивали в 10 мл абс. ацетона или ТГФ, обрабатывали аналогично а). Получено: менее 3% изопрופןилферроцена и ~90% от теоретического смеси 2,4-диферроценил-4-метилпентенов-1 и -2, спектры п.м.р. которых соответствовали описанным (⁷).

в) Разложение в диметиланилине и пиридине. Аналогично б), но после разбавления эфиром отфильтровывали осадки тетрафенилборатов пиридиния и диметиланилиния.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова и др., ДАН, т. 215, № 5 (1974). ² W. M. Horspool, R. G. Sutherland, J. R. Sutton, Canad. J. Chem., v. 48, 3542 (1970). ³ W. M. Horspool, R. G. Sutherland, Chem. Commun., 1967, 786. ⁴ B. Floris, G. Illuminati et al., Coord. Chem. Rev., v. 8, 39 (1972). ⁵ T. D. Turbitt, W. E. Watts, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1972, 947. ⁶ W. M. Horspool, R. G. Sutherland, B. J. Thomson, Chem. Commun., 1970, 729. ⁷ W. M. Horspool, P. Stanley et al., J. Chem. Soc. C, 1971, 1365.