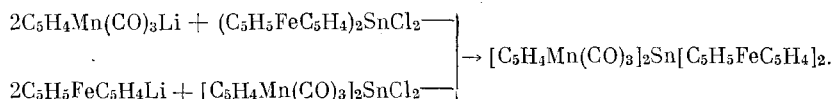


Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Т. П. ТОЛСТАЯ, В. В. КОРОЛЬКОВ,
А. Н. ЯРКЕВИЧ

ПОЛНОЗАМЕЩЕННЫЕ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИМАНТРЕНА И ФЕРРОЦЕНА

Ранее мы описали получение и некоторые свойства дцимантренил- и диферроценилдихлорстаннанов (1). В настоящей работе сообщается о синтезе и свойствах тетрацимантренилолова (I), дифенилдцимантренилолова (II), диферроценилдцимантренилолова (III) и полученного ранее (2) дифенилдиферроценилолова (IV). I—IV синтезированы действием литий- или магнийорганических реагентов на соответствующие R_2SnCl_2 или $SnCl_4$. Наибольший интерес из них представляет III, содержащее в молекуле атомы трех различных металлов. Оно получается с удовлетворительным выходом при использовании как цимантренил-, так и ферроцениллития:



При действии цимантрениллития на дифенилдихлорстаннан II образуется с выходом лишь около 5%. Наряду с ним в реакционной смеси обнаружены I и тетрафенилолово. Превратив цимантрениллитий действием бромистого магния в реактив Гриньяра (3), мы получили II с выходом 53%. Применение реактива Гриньяра вместо литийорганических реагентов (2) позволило также повысить выход и IV до 90%.

Описанные в работе оловоорганические соединения — устойчивые на воздухе, плавящиеся без разложения кристаллические вещества. Они хорошо растворимы в бензоле, хуже в хлороформе, кристаллизуются из гептана. Индивидуальность их показана методом т.с.х., структура подтверждена и.к. и п.м.р. спектрами. Следует отметить, что в спектрах п.м.р. I—III наблюдается всего один сигнал протонов цимантрена, как и в спектрах некоторых его кремнийорганических производных (4), в отличие от многих других производных, спектры которых содержат по два псевдотриплета протонов цимантренового ядра (5).

Структура описываемых соединений подтверждена и химическим путем — классическими реакциями отщепления радикалов под действием сулемы или иода. Сулема, как и следовало ожидать, легче всего отщепляет ферроценил — осадок ферроценилртути выпадают сразу при сливании теплых растворов III или IV и сулемы, взятых в отношении 1:2. При кипячении реакционной смеси в бензольно-спиртовой среде, как это было сделано на примере IV, и даже при комнатной температуре, но медленнее, ферроценилртути постепенно протоллизуются с образованием ферроцена, а освободившаяся сулема снимает фенильные радикалы с дифенилдихлорстаннана. Из реакции III с сулемой в отношении 1:3 выделены ферроценил- и цимантренилртути. II, в отличие от других фенилсодержащих оловянных соединений (6, 7), реагирует с сулемой только при довольно длительном кипячении. При этом образуется смесь фенилртути и хлорртутицимантрена и наряду с ними всегда остается непрореагировавший II. После 4-часового кипячения в бензольно-спиртовой среде II и сулемы (1:4) осталось 24% II. При соотношении же II и

сулемы 1:2 даже после 30-часового кипячения в тех же условиях осталось небольшое количество II и появился цимантрен. Можно полагать, что цимантренил отщепляется сулемой непосредственно от II наряду с фенилом, поскольку в контрольных опытах было показано, что дицимантренилди-хлорстаннан реагирует с сулемой (1:2) в вышеописанных условиях при 4-часовом кипячении лишь на 36%. Он же в тех же условиях, но в отсут-

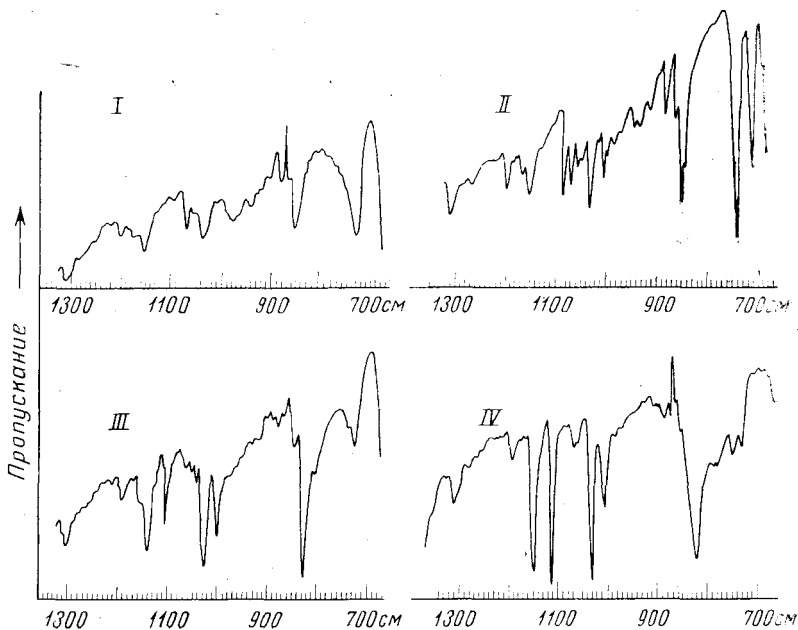


Рис. 1. И.-к. спектры тетрацимантренилолова (I), дифенилдицимантренилолова (II), диферроценилдицимантренилолова (III), дифенил-диферроценилолова (IV)

ствии сулемы, после 20-часового кипячения на 79% превращается в цимантрен.

Реакция II с иодом протекает нормально с образованием подбензола и инертного к действию иода (1) дицимантренилдиiodстаннана.

1. Диферроценилдицимантренилово. а) К раствору цимантрениллития, полученному по (8) из 2,25 г цимантрена и 6,5 мл 1,7 N гексанового раствора бутиллития в смеси абсолютных ТГФ (60 мл) и эфира (12 мл) при -45° постепенно прибавлен раствор 1,2 г диферроценилди-хлорстаннана в 80 мл абсолютного ТГФ. Реакционная смесь перемешивалась при -45° 2 часа, затем медленно нагрета до 20° и оставлена на ночь. Остаток по отгонке растворителя хроматографирован на колонке с силикагелем в смеси бензола с петролейным эфиром (1:2). Первая фракция содержит смесь цимантрена и дицимантренила, вторая — 1,13 г. (60%) диферроценилдицимантренилолова. Т. пл. $168-169^{\circ}$ (из гептана).

Найдено %: С 48,02; Н 3,04; Fe 12,36; Mn 12,30; Sn 12,96
 $C_{36}H_{26}Fe_2Mn_2O_6Sn$. Вычислено %: С 48,33; Н 2,93; Fe 12,48; Mn 12,28; Sn 13,26

и.-к. спектр, cm^{-1} : ν_{CO} 1940–1945, 2025 (в $CHCl_3$)*. П.м.р. спектр, δ м.д.: 4,96 (протоны ЦТМ), синглет 4,03 и псевдотриплеты 4,43 и 4,25 (протоны ферроцена).

б) К раствору 0,83 г иодферроцена в 30 мл абсолютного эфира при -70° быстро прибавлено в аргоне 3 мл 0,87 N раствора бутиллития в гек-

* В и.-к. спектре вещества, измеренном в вазелиновом масле, наблюдается расщепление низкочастотной полосы ($1920, 1925, 1935\ cm^{-1}$) и появление нового максимума при $1905\ cm^{-1}$.

сапе. Через 30 мин. к реакционной смеси с выпавшим осадком медленно при постепенном повышении температуры добавлен раствор 0,53 г дицимантранилдихлорстаниана в 20 мл абсолютного эфира, и смесь оставлена на 2 суток при 20°, затем кипятилась 1 час и разложена водой. Остаток по испарении эфира обработан как в оп. 1а. Получено 0,35 г диферроценилдицимантранилолова (44%). Т. пл. 168–169° (из гептана).

2. Дифенилдицимантранилово. К раствору цимантраниллития, полученному как в оп. 1а из 4,9 г цимантрена, при –45° прибавлен эфирный раствор бромистого магния, приготовленный из 1,23 мл брома и 1,7 г магния. Через 30 мин. туда же медленно добавлен раствор 2,06 г дифенилдихлорстаниана в 140 мл абсолютного ТГФ. Реакционная смесь перемешивалась 1 час при –45° и оставлена на ночь при –70°. Затем медленно нагрета до 0°, обработана водой и разбавлена вдвое эфиром. Остаток по испарении растворителя хроматографирован на колонке с силикагелем. Петролейным эфиром элюировано 1,83 г цимантрена, затем бензолом — 2,24 г (53%) дифенилдицимантранилолова. Т. пл. 177° (из смеси спирта и бензола).

Найдено %: С 49,84; Н 2,62; Sn 17,83
C₂₈H₁₈Mn₂O₆Sn. Вычислено %: С 49,51; Н 2,67; Sn 17,48

И.-к. спектр, см⁻¹: ν_{СО} 1942–1950, 2025 (в СНСl₃) *. П.м.р. спектр, δ м.д.: 4,90 (протоны ЦТМ), мультиплет с центром тяжести 7,43 (ароматические протоны).

3. Тетрацимантранилово. К раствору цимантраниллития, полученному как в оп. 1а из 1,1 г цимантрена, при –45° медленно прибавлен раствор 0,15 г хлорного олова в абсолютном ТГФ. Реакционная смесь 5 час. перемешивалась при –45°, затем медленно нагрета до 20° и оставлена на ночь. Растворитель упарен в вакууме, остаток экстрагирован смесью бензола с петролейным эфиром (1:2), упаренный экстракт хроматографирован как в оп. 1а. Выделено 2 фракции: 0,70 г (64% взятого в реакцию) цимантрена и 0,20 г (36%) тетрацимантранилолова с т. пл. 135–137° (после кристаллизации из гептана т. пл. та же).

Найдено %: С 41,20; Н 1,91; Mn 23,22; Sn 13,19
C₂₂H₁₆Mn₄O₁₂Sn. Вычислено %: С 41,29; Н 1,73; Mn 23,60; Sn 12,75

И.-к. спектр, см⁻¹: ν_{СО} 1940–1952, 2027 (в СНСl₃). П.м.р. спектр, δ м.д.: 5,00 (сигнал протонов ЦТМ).

4. Дифенилдиферроценилово. К фенолмагниибромиду, полученному из 0,29 г магния и 1,92 г бромбензола в 20 мл абсолютного эфира, медленно прибавлен раствор 0,79 г диферроценилдихлорстаниана в 80 мл абсолютного эфира. После часового кипячения раствор слит с небольшого смолистого осадка, растворитель испарен в вакууме, остаток хроматографирован на силикагеле. Петролейным эфиром элюирован дифенил, затем бензолом 0,83 г (90%) дифенилдиферроценилолова. Т. пл. 186–187° (из смеси спирта с бензолом). По (2) т. пл. 188–189°.

П.м.р. спектр, δ м.д.: синглет 3,87, псевдотриплеты 4,33 и 4,20 (протоны ферроцена) и мультиплет с центром тяжести 7,43 (ароматические протоны).

5. Реакция дифенилдиферроценилолова с сулемой.
а) Горячие растворы 0,08 г дифенилдиферроценилолова в 2,5 мл бензола и 0,07 г сулемы в 3 мл спирта слиты вместе. По охлаждении выделилось 0,05 г ферроценилмеркурхлорида с т. пл. 188–189° (из гептана), не дающего депрессии температуры плавления с заведомым образцом. Фильтрат упарен досуха, остаток, промытый холодным петролейным эфиром, представляет собой 0,04 г ферроценилмеркурхлорида, общий выход которого 0,09 г (86%). Промывной петролейный эфир упарен до небольшого объема и обработан 3% раствором едкого натра. Получено 0,04 г (количественно) окиси дифенилолова.

* В и.-к. спектре твердого вещества наблюдается дополнительное расщепление низкочастотной полосы.

б) Раствор 0,12 г дифенилдифероценилола в 3 мл бензол слит с раствором 0,13 г сулемы в 6 мл спирта, и реакционная смесь кипятилась 2,5 часа. Выпавший при сливании растворов ферроценилмеркурхлорид постепенно растворился. По охлаждении выделилось 0,13 г (86%) фенилмеркурхлорида с т. пл. 241–243°. Смешанная проба с заведомым образцом плавится при 242–244°. Из упаренного досуха фильтрата (после отделения фенилмеркурхлорида) горячим петролейным эфиром извлечено 0,07 г (72%) ферроцена.

6. Реакция диферроценилдицимантранилола с сулемой. Горячие растворы 0,23 г диферроценилдицимантранилола в 2 мл бензола и 0,20 г сулемы в 3,5 мл спирта слиты вместе. По охлаждении реакционная смесь вместе с выпавшим осадком упарена в вакууме на $\frac{1}{3}$. Получено 0,20 г (95%) ферроценилмеркурхлорида с т. пл. 189–191° (из гептана). Фильтрат упарен в вакууме досуха, остаток промыт холодным петролейным эфиром и перекристаллизован из гептана. Получено 0,13 г (количественно, считая на HgCl_2) хлормеркурцимантрена с т. пл. 134–135°. По (*) т. пл. 135–136°.

7. Реакция дифенилдицимантранилола с сулемой. а) Раствор 0,17 г дифенилдицимантранилола в 4 мл бензола слит с раствором 0,13 г сулемы в 7 мл этанола, и реакционная смесь, защищенная от света, кипятилась 30 час. По охлаждении выделилось 0,08 г фенилмеркурхлорида с т. пл. 251–252°. По (*) т. пл. 251–252°. Фильтрат упарен досуха, остаток, дважды промытый минимальными порциями бензола, представляет собой 0,04 г фенилмеркурхлорида, общий выход которого 0,12 (77%). Промывной бензол выпарен, остаток кипятился 2–3 мин. в ТГФ с избытком безводного SnCl_2 , ТГФ испарен, а оставшееся вещество хроматографировано на силикагеле. Бензолом элюировано 0,1 г смеси цимантрена, дицимантранилртути и исходного дифенилдицимантранилола (т. с. х. со свидетелями на пластинке «Silufol» UV₂₅₄ в системе бензол/петролейный эфир (1:4) и спектр п.м.р.).

б) Раствор 0,17 г дифенилдицимантранилола и 0,27 г сулемы в смеси 4 мл бензола и 14 мл спирта кипятился 4 часа. По охлаждении выделилось 0,1 г (64%) фенилмеркурхлорида. Фильтрат упарен досуха, остаток 30 мин. кипятился в диметоксиэтаноле с избытком SnCl_2 , выделившаяся ртуть отделена, растворитель упарен, а остаток хроматографирован на Al_2O_3 в бензоле. Выделено 0,04 г (24%) исходного дифенилдицимантранилола.

8. Реакция дифенилдицимантранилола с иодом. Раствор 0,17 г дифенилдицимантранилола и 0,13 г иода в 12 мл бензола кипятился 4 час. и оставлен на ночь. Бензол удален в вакууме вместе с непрореагировавшим иодом, остаток перекристаллизован из *n*-гептана. Получено 0,14 г (70%) дицимантранилдиподстаннана с т. пл. 115–116° (*). П.м.р. спектр, δ м.д.: 4,51, 4,11 (в бензоле). В маточном растворе от кристаллизации дицимантранилдиподстаннана методом т.с.х. со свидетелем обнаружен иодбензол.

И.-к. спектры измерены на спектрофотометре UR-20—интервал 650–3600 cm^{-1} в вазелиновом масле, а область 1800–2100 cm^{-1} в растворе в CHCl_3 . Спектры п.м.р. измерены на спектрометре T-60 в CCl_4 с циклогексаном в качестве внутреннего эталона.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. Н. Песмеянов, Т. П. Толстая, В. В. Корольков, ДАН, т. 209, 1113 (1973).
- 2 H. Rosenberg, U. S. Pat. 3 426 053, 1969. 3 H. Gilman, L. A. Gist, J. Org. Chem., v. 22, 368 (1957). 4 E. W. Abel, S. Moorhouse, J. Organomet. Chem., v. 29, 227 (1971).
- 5 L. M. C. Shen, G. G. Long, C. G. Moreland, J. Organomet. Chem., v. 5, 362 (1966).
- 6 К. А. Кочешков, А. Н. Песмеянов, ЖОХ, т. 4, 1102 (1934). 7 G. Bähr, R. Gelius, Ber., V. 91, 812 (1958). 8 Т. В. Баукова, А. Н. Косина, Э. Г. Перевалова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2032. 9 M. Cais, J. Kozikowski, J. Am. Chem. Soc., v. 82, 5667 (1960).
- 10 А. Н. Песмеянов, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 316.