

УДК 547.1'13 + 546.72

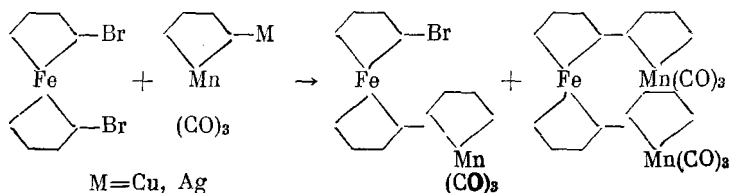
ХИМИЯ

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Н. Н. СЕДОВА, В. А. САЗОНОВА,  
Л. С. БОРОДИНА

## ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИМАНТРЕНИЛФЕРРОЦЕНА

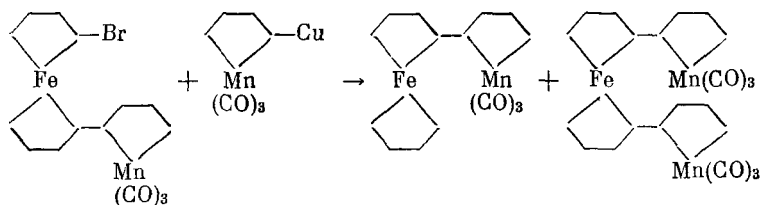
Уже первые опыты по изучению свойств цимантренилферроцена <sup>(1)</sup> показали, что как ферроценовая, так и цимантреновая системы довольно значительно изменяют свои свойства. Например, ферроценовая часть молекулы уже не окисляется так легко в феррициний-катион, как ферроцен.

В настоящей работе предпринят ряд синтезов производных цимантренилферроцена. 1,1'-Дибромферроцен при взаимодействии с ЦТМ — Cu или с ЦТМ — Ag в присутствии CuBr образует 1'-бром-1-цимантренилферроцен наряду с 1,1'-дицимантренилферроценом



При этом наблюдается восстановление 1'-бром-1-цимантренилферроцена в цимантренилферроцен, от которого не удастся полностью очистить бром-производное.

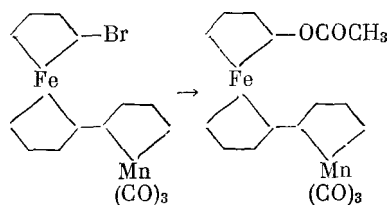
В и.-к. спектре 1,1'-дицимантренилферроцена наблюдаются полосы поглощения в области 1900—2100 см<sup>-1</sup>, характерные для СО-групп цимантрена, и отсутствуют полосы поглощения при 1000 и 1100 см<sup>-1</sup>, характерные для незамещенного кольца ферроцена. Кроме того, криоскопически в бензоле найден молекулярный вес, равный 580 (вычислен 591). 1,1'-Дицимантренилферроцен образуется также из 1'-бром-1-цимантренилферроцена и ЦТМ — Cu



Основным продуктом реакции является продукт восстановления — цимантренилферроцен. Восстановление 1'-бром-1-цимантренилферроцена происходит также и при реакции с металлической медью, вместо ожидаемого сдвигания радикалов, характерного для бромферроцена в подобных условиях <sup>(2)</sup>. Хроматографически обнаружены лишь следы 1,1'-дицимантренилферроцена.

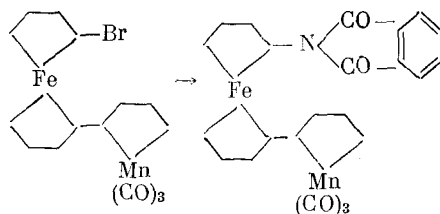
1'-Бром-1-цимантренилферроцен оказался удобным исходным веществом в синтезе производных цимантренилферроцена. Так, реакцией с аце-

татом меди получен 1'-ацетокси-1-цимантренилферроцен



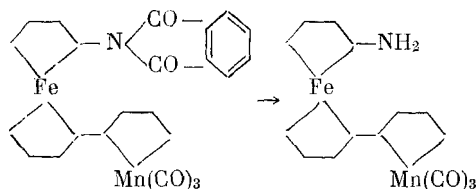
В и.к. спектре последнего наблюдаются полосы поглощения, характерные для СО-групп ЦТМ, а также полоса поглощения при  $1740\text{ см}^{-1}$ , соответствующая поглощению СО-группы в  $-\text{OSCOCH}_3$ ; полосы поглощения при  $1000$  и  $1100\text{ см}^{-1}$  отсутствуют.

Кроме 1'-ацетокси-1-цимантренилферроцена нами выделен и непрореагировавший 1'-бром-1-цимантренилферроцен, тогда как обмен галогена в бромферроцене в этих условиях протекает полностью <sup>(3)</sup>. Реакцией 1'-бром-1-цимантренилферроцена с фталимидом меди получен 1'-фталимидо-1-цимантренилферроцен, который представляет собой темно-красное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в бензоле, труднее в спирте, эфире



В и.к. спектре 1-фталимидо-1-цимантренилферроцена наблюдаются полосы поглощения в области  $1900\text{--}2100\text{ см}^{-1}$  и полоса поглощения при  $1720\text{ см}^{-1}$ , характерная для карбониллов фталимидной группы.

Из 1'-фталимидо-1-цимантренилферроцена реакцией с гидразингидратом получен 1'-амино-1-цимантренилферроцен



который с  $\text{HCl}$  дает малорастворимый в воде хлоргидрат, с уксусным ангидридом в пиridине — ацетильное производное. 1'-Амино-1-цимантренилферроцен по основности слабее ферроценпиламина <sup>(4)</sup>.  $K_b$  для полученного амина  $1,37 \cdot 10^{-11}$  ( $\text{p}K$  10,86) (в 80% этиловом спирте). Понижение константы основности связано с электроноакценторным влиянием цимантрена в качестве заместителя в другом кольце ферроцена.

Взаимодействие 1,1'-дибромферроцена с ЦТМ —  $\text{Cu}$  и с ЦТМ —  $\text{Ag}$  в присутствии  $\text{CuBr}$ . а) Смесь  $0,50\text{ г}$  ЦТМ —  $\text{Cu}$  и  $0,80\text{ г}$  1,1'-дибромферроцена нагрета на масляной бане при  $130\text{--}140^\circ$  (под азотом) в течение 2,5 час. После охлаждения смесь многократно промыта эфиром, а затем бензолом. Эфирные и бензольные растворы отфильтрованы от осадка. Растворитель отогнан. Остаток хроматографирован в тонком слое  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (III степень) в петролейном эфире. Эфиром элюировано  $0,34\text{ г}$  (38%, считая на взятую ЦТМ —  $\text{Cu}$ ) 1'-бром-1-цимантренилферроцена с

примесью цимантренилферроцена; смесью петролейный эфир — бензол (1 : 1) элюированы 0,10 г (9% от теории) 1,1'-дицимантренилферроцена и другие продукты реакции, которые не исследовались. Ни хроматографически, ни перекристаллизацией из водного спирта 1'-бром-1-цимантренилферроцен не удастся очистить от примеси цимантренилферроцена.

После перекристаллизации 1,1'-дицимантренилферроцена из смеси гексана с бензолом т. пл. 179—180° (при внесении капилляра в нагретый прибор).

Найдено %: С 52,75; Н 2,83; Мп 18,61; Fe 9,35  
 $C_{26}H_{16}O_6FeMn_2$ . Вычислено %: С 52,91; Н 2,73; Мп 18,62; Fe 9,46

б) Аналогично из смеси 0,32 г ЦТМ — Ag и 0,40 г 1,1'-дибромферроцена в присутствии 0,30 г CuBr получено 0,15 г 1'-бром-1-цимантренилферроцена, 0,09 г (15%, считая на взятое ЦТМ — Ag) 1,1'-дицимантренилферроцена и следы других продуктов.

Взаимодействие 1'-бром-1-цимантренилферроцена с ЦТМ — Cu и металлической Cu. а) Смесью 0,10 г ЦТМ — Cu и 0,14 г 1'-бром-1-цимантренилферроцена нагрета на масляной бане при 140—150° (под азотом) в течение 2 час. После охлаждения смесь многократно промыта эфиром, эфирный раствор отфильтрован от осадка и эфир отогнан. Остаток хроматографирован в тонком слое  $Al_2O_3$  (III степень). Петролейным эфиром элюировано 0,07 г (50%, считая на взятую ЦТМ — Cu) цимантренилферроцена, проба на галоген отрицательная; 0,01 г (7%) дицимантренила, т. пл. 141—143°. Смесью петролейный эфир — бензол (1 : 1) элюировано 0,02 г (9%) 1,1'-дицимантренилферроцена с т. пл. 177—178°.

б) Аналогично из смеси 0,07 г 1'-бром-1-цимантренилферроцена и 0,27 г металлической меди получено после хроматографирования 0,04 г (69% от теории) цимантренилферроцена.

1'-Ацетокси-1-цимантренилферроцен. а) Смесью 0,27 г 1'-бром-1-цимантренилферроцена и 1 г ацетата меди нагрета в 40 мл 50% спирта в течение 40 мин. После охлаждения смесь разбавлена водой и экстрагирована эфиром. Эфирный слой промыт водой, 5% КОН, водой. Эфир отогнан, остаток хроматографирован в тонком слое  $Al_2O_3$  (III степень) в петролейном эфире. Эфиром элюировано 0,19 г (76% от теории) 1'-ацетокси-1-цимантренилферроцена, т. пл. 141—142° (из гексана)

Найдено %: С 54,11; Н 3,44  
 $C_{20}H_{15}O_5FeMn$ . Вычислено %: С 53,83; Н 3,41

и 0,05 г смеси цимантренилферроцена с непрореагировавшим 1'-бром-1-цимантренилферроценом.

б) Смесью 0,17 г 1'-бром-1-цимантренилферроцена и 0,50 г ацетата меди нагрета на масляной бане при 135—140° (под азотом) в течение 2 час. После охлаждения смесь многократно промыта эфиром. Эфирный раствор отфильтрован. Эфир отогнан, остаток хроматографирован в тонком слое  $Al_2O_3$  (III степень) в петролейном эфире. Эфиром элюировано 0,04 г (25% от теории) 1'-ацетокси-1-цимантренилферроцена и 0,08 г смеси цимантренилферроцена и непрореагировавшего 1'-бром-1-цимантренилферроцена.

1'-Фталимидо-1-цимантренилферроцен. Смесью 0,21 г 1'-бром-1-цимантренилферроцена и 0,50 г фталимида меди нагрета на масляной бане при 130—150° (под азотом) в течение 2 час. Затем смесь многократно промыта бензолом. Раствор отфильтрован и бензол отогнан. Остаток хроматографирован на  $Al_2O_3$  (III степень). Петролейным эфиром элюировано 0,05 г цимантренилферроцена, смесью петролейный эфир — бензол (1 : 1) элюировано 0,09 г (37% от теории) 1'-фталимидо-1-цимантренилферроцена, т. пл. 203—205° (из спирта)

Найдено %: С 58,66; Н 2,91; N 2,93  
 $C_{26}H_{16}O_5NFeMn$ . Вычислено %: С 58,57; Н 2,96; N 2,69

1'-Амино-цимантренилферроцен. 1'-Фталимидо-1-цимантренилферроцен (0,09 г) нагрет (под азотом) с 1 мл гидразингидрата в 6 мл спирта в течение 40 мин. Затем смесь разбавлена водой, экстрагирована эфиром; эфир промыт водой, 10% КОН, водой и 1'-амино-1-цимантренилферроцен извлечен 10% HCl в виде блестящих желтых кристаллов хлоргидрата. Осадок соли отфильтрован, промыт небольшим количеством воды и эфира и при добавлении 10% КОН переведен в 1'-амино-1-цимантренилферроцен. Получено 0,06 г (88% от теории), т. пл. 132—133° (из смеси гексана с бензолом).

Найдено %: С 53,82; Н 3,59; N 3,89  
C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>NFeMn. Вычислено %: С 53,64; Н 3,50; N 3,47

Ацетильное производное амина кристаллизуется из смеси гексана с бензолом, т. пл. 134—135°.

Найдено %: С 53,88; Н 3,93; N 3,41  
C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>NFeMn. Вычислено %: С 53,96; Н 3,62; N 3,14

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
30 VI 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 735. <sup>2</sup> А. Н. Несмеянов, В. Н. Дрозд и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 667.  
<sup>3</sup> А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, В. Н. Дрозд, ДАН, 130, 1030 (1960).  
<sup>4</sup> А. Н. Несмеянов, В. И. Романенко, В. А. Сазонова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 357.