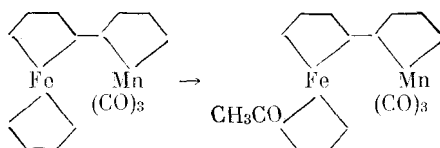


Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Н. Н. СЕДОВА,  
В. А. САЗОНОВА, И. Ф. ЛЕЩЕВА, И. С. РОГОЖИН

### НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ЦИМАНТРЕНИЛФЕРРОЦЕНА

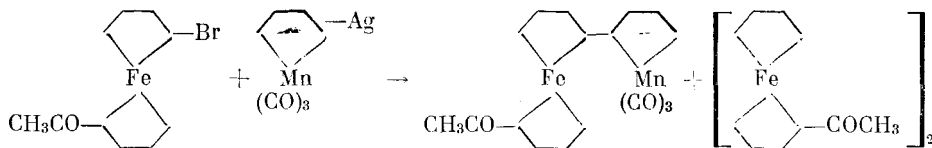
В зависимости от типа применяемых реагентов замещение водородного атома в цимантренилферроцене (<sup>1-3</sup>) происходит либо в циклопентадиенильном кольце ферроцена, либо в циклопентадиенильном кольце цимантрена. При ацилировании цимантренилферроцена заместитель вступает в незамещенное циклопентадиенильное кольцо ферроцена. Так, при нагревании цимантренилферроцена в растворе уксусного ангидрида в присутствии 85% фосфорной кислоты получен 1'-ацетил-1-цимантренилферроцен.



Большая реакционность ферроцильной группы в ацилировании согласуется с имеющимися в литературе данными относительно ароматичности различных металлоценов (<sup>4, 5</sup>).

Структура полученного соединения подтверждена химическими и физико-химическими методами. В и.-к. спектре 1'-ацетил-1-цимантренилферроцена наблюдается полоса поглощения 1660 см<sup>-1</sup>, характерная для СО-групп кетонов, отсутствие полос поглощения в области 1000 и 1100 см<sup>-1</sup> подтверждает, что полученное соединение является гетерозамещенным производным ферроцена. В спектре отчетливо проявляются полосы поглощения карбонильных групп цимантрена (область 1900—2100 см<sup>-1</sup>).

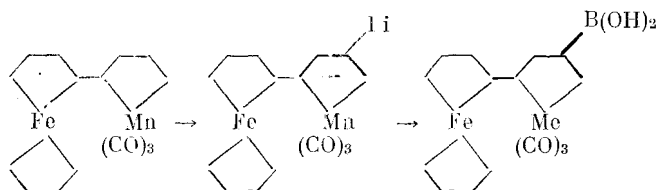
Это же соединение получено нами и из 1'-бром-1-ацетилферроцена при нагревании последнего с цимантренилсеребром в присутствии бромистой меди.



Наряду с 1'-ацетил-1-цимантренилферроценом выделен также бис-(1'-ацетилферроценил).

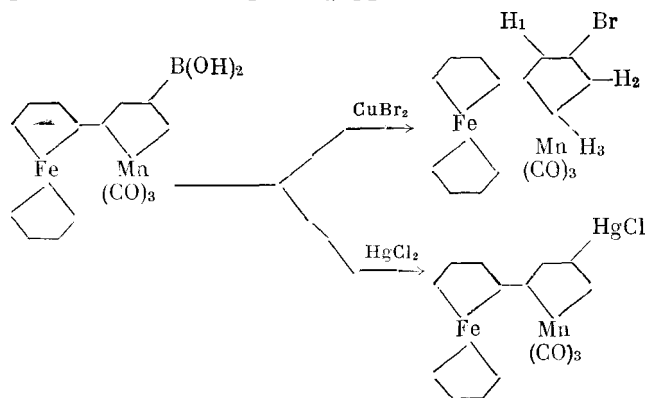
Идентичность ацетильных производных цимантренилферроцена, полученных разными путями, доказана методом тонкослойной хроматографии на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и по отсутствию депрессии температуры плавления смешанной пробы.

В противоположность реакции ацилирования, при металлизации цимантренилферроцена заместитель вступает в циклопентадиенильное кольцо цимантрена. Металлирование проведено *n*-бутиллитием в тетрагидрофуране. Полученное литийорганическое соединение использовано для синтеза борной кислоты цимантренилферроцена.



Выделение кислоты проводилось хроматографически на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (в спирте). В результате выделен в аналитически чистом виде ангидрид 3-ферроценилцимантренилборной кислоты. В и.-к. спектре ангидрида присутствуют полосы поглощения  $1000$  и  $1100\text{ см}^{-1}$ , подтверждающие наличие незамещенного циклопентадиенильного кольца ферроцена.

3-Ферроценилцимантренилборная кислота использована нами для синтеза некоторых производных цимантренилферроцена с заместителями в циклопентадиенильном кольце цимантрена. При действии сулемы в водно-ацетоновом растворе образуется ртутное производное цимантренилферроцена, а при нагревании кислоты в водном растворе бромной меди образуется бромпроизводное цимантренилферроцена.



Положение заместителей в последнем определено с помощью спектроскопии п.м.р. Спектр снят на приборе XL-100 в хлороформе относительно тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта. В спектре наблюдается синглет с химическим сдвигом  $\delta=4,10$  м.д., относящийся к протонам незамещенного циклопентадиенильного кольца ферроцена. Мультиплет в области  $4,20-4,40$  м.д. относится к сигналам протонов замещенного ферроценильного кольца. В области  $4,7-5,2$  м.д. находятся три сигнала протонов дизамещенного кольца цимантрена. Вид мультиплетов и величины констант спин-спинового взаимодействия говорят о присутствии заместителя в положении 3 по отношению к ферроценильной группе. Сигнал протона  $\text{H}_1$  представляет собой триплет с расстояниями между компонентами  $1,75$  гца вследствие спин-спинового взаимодействия с протонами  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_3$ . Величина константы ( $J=1,75$  гца) характерна для спин-спинового взаимодействия через четыре связи в циклопентадиенильном кольце. Сигналы с  $\delta=4,91$  и  $4,78$  м.д. относятся к протонам  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_3$ . Их мультиплетность обусловлена взаимодействием между протонами  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_3$  ( $J=3$  гца) и взаимодействием с протоном  $\text{H}_1$  ( $J=1,75$  гца).

1'-Ацетил-1-цимантренилферроцен. а) Раствор  $0,5$  г цимантренилферроцена в смеси  $3$  мл уксусного ангидрида и  $0,4$  мл  $85\%$  фосфорной кислоты нагрет на водяной бане в течение  $15$  мин. Смесь после охлаждения вылита в стакан со льдом. После нейтрализации насыщенным раствором соды продукты реакции экстрагированы эфиром и растворитель отогнан. Остаток хроматографирован на колонке с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (III степ.) петролейным эфиром. Получено  $0,24$  г ( $44\%$  от теории) 1'-ацетил-1-цимантренилферроцена, т.пл.  $93-95^\circ$  (из гексана), в запаянном капилляре.

Найдено %: С 56,40; Н 3,52; Мп 12,66; Fe 12,87  
C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>FeMn. Вычислено %: С 55,85; Н 3,52; Мп 12,77; Fe 12,99

б) Тесная смесь 0,4 г 1'-бром-1-ацетилферроцена, 0,3 г цимантренил-серебра и 0,3 г бромистой меди нагрета при 140–150° под азотом в течение 3,5 час. Затем к смеси добавлен хлороформ. Раствор профильтрован, растворитель удален в вакууме, а остаток хроматографирован на колонке с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (III степ.). Бензолом элюировано 0,12 г (29%, считая на цимантренилсеребро) 1'-ацетил-1-цимантренилферроцена, т.пл. 95–96° (из гексана). Хлороформом элюировано 0,08 г бис-(1-(1'-ацетилферроценила))<sup>(6)</sup>.

3-Ферроценилцимантренилборная кислота. К раствору 1 г цимантренилферроцена в 10 мл абс. ТГФ добавлено при охлаждении (–30–40°) <sup>1</sup>/<sub>10</sub> раствора *n*-бутиллития, полученного из 1 г Li и 5,5 мл хлористого *n*-бутила. Смесь перемешивалась 2 часа при этой температуре. Охлажденный до –70° раствор ферроценилцимантрениллития добавлен при перемешивании к 40 мл три-*n*-бутилбората в 5 мл абс. эфира, предварительно охлажденного также до –70°. Смесь перемешивалась до комнатной температуры, оставлена на ночь, а затем разложена 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, органический слой промыт многократно водой, растворитель удален в вакууме. Остаток хроматографирован на колонке с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (III степ.). Петролейным эфиром элюировано 0,13 г цимантренилферроцена. Спиртом разбавлен водой и кислота экстрагирована эфиром. К эфирному раствору (после многократного промывания его водой) добавлен гексан. Растворитель частично отогнан. Выпавший осадок отфильтрован, промыт гексаном. Получено 0,52 г ангидрида 3-ферроценилцимантренилборной кислоты (49% от теории), т.пл. 152–154° (после переосаждения из эфира в гексан).

Найдено %: С 52,37; Н 3,41  
C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>BF<sub>2</sub>FeMn. Вычислено %: С 52,23; Н 2,93

3-Бромферроценилцимантренилборная кислота. Ангидрид 3-ферроценилцимантренилборной кислоты (0,10 г) нагрет при перемешивании в растворе 0,25 г бромной меди в 20 мл воды в течение 7,5 час. После охлаждения к смеси добавлен эфир. Эфирный раствор промыт многократно водой, растворитель удален в вакууме. Остаток хроматографирован на колонке с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (III степ.). Петролейным эфиром элюировано 0,07 г (64% от теории) 3-бромферроценилцимантренилборной кислоты, т.пл. 103–104° (из водного спирта).

Найдено %: С 46,90; Н 2,73  
C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>BrFeMn. Вычислено %: С 46,60; Н 2,59

3-Хлормеркурферроценилцимантренилборная кислота. Раствор 0,10 г ангидрида 3-ферроценилцимантренилборной кислоты нагрет при перемешивании в 20 мл водного ацетона 0,15 г сулемы в течение 45 мин. После разбавления смеси водой осадок отфильтрован, промыт водой и небольшим количеством эфира. Получено 0,11 г (76% от теории) 3-хлормеркурферроценилцимантренилборной кислоты, т.разл. 200° (после переосаждения из бензола в гексан).

Найдено %: С 35,23; Н 2,05; Cl 5,60  
C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>ClFeHgMn. Вычислено %: С 34,70; Н 1,94; Cl 5,68

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
10 IV 1974

#### 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, Н. Н. Седова и др., ДАН, т. 207, 617 (1972). <sup>3</sup> А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова и др., ДАН, т. 213, 1099 (1973). <sup>4</sup> J. Kozikowski, R. E. Maginn, M. S. Klove, J. Am. Chem. Soc., v. 81, 2995 (1959). <sup>5</sup> M. D. Ransch, E. O. Fischer, H. Grubert, J. Am. Chem. Soc., v. 82, 76 (1960). <sup>6</sup> А. Н. Несмеянов, В. Н. Дрозд и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 667.