

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Э. Г. ПЕРЕВАЛОВА, Р. В. ГОЛОВНЯ
и О. А. НЕСМЕЯНОВА

РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ ВОДОРОДОВ ФЕРРОЦЕНА

Попытки получить устойчивые железоорганические соединения до последнего времени были неудачными. Лишь в 1951 г. Кэли и Паузон⁽¹⁾ описали получение соединения $C_{10}H_{10}Fe$ — дициклопентадиенилжелеза при взаимодействии бромистого циклопентадиенилмагния с безводным хлорным железом.

Дициклопентадиенилжелезо, для которого Вудворд и сотр.⁽²⁾ предложили название ферроцен, обладает поразительной для металлоорганического соединения термической и химической стойкостью, не подвергается пиролизу при 470° ⁽³⁾, устойчиво к действию кислот и щелочей⁽³⁾.

Несмотря на высокую степень формальной ненасыщенности, ферроцен не обнаруживает свойств непредельных соединений, его циклопентадиенильные ядра довольно устойчивы к окислению, он реагирует с галоидангидридами и ангидридами кислот в присутствии хлористого алюминия, подобно бензолу, образуя кетоны⁽²⁾.

Однако дальнейшее приложение к ферроцену классических реакций ароматического замещения, таких, как галоидирование, нитрование и сульфирование, затруднено тем, что ферроцен легко окисляется в феррициний-катион в условиях, необходимых для осуществления этих реакций⁽²⁾. Фишер и Йира⁽⁴⁾ высказались против аналогии ферроцена с ароматическими соединениями, поскольку на «ароматичность» ферроцена из ранее известных реакций указывает только его взаимодействие с ангидридами и галоидангидридами кислот. Более правильно, по их мнению, сравнивать ферроцен с циклопарафинами, для которых эта реакция также осуществима.

Начатое нами изучение реакций ферроцена показало неправильность такой точки зрения. Несмотря на то, что нитровать, сульфировать и галоидировать ферроцен не удастся, это соединение обладает ярко выраженной способностью к реакциям замещения, не ограничивающейся взаимодействием с галоидангидридами карбоновых кислот. Так, ферроцен легко дает смешанные металлорганические соединения при прямом металлизировании.

Меркурирование ферроцена гладко осуществляется ацетатом ртути при комнатной температуре в эфирно-спиртовом или бензольно-спиртовом растворе. При этом образуется два продукта: моно- и димеркурированный ферроцен приблизительно в равномолекулярных количествах, если на 1 моль ферроцена брать 1 моль ацетата ртути, часть ферроцена (30—35%) остается непрореагировавшей. Димеркурированный ферроцен образуется даже при молярном соотношении ферроцена к ацетату ртути 2:1. Ацетат превращался в хлорид действием хлористого калия.

Хлористая ферроценилртуть, т. пл. $194\text{--}196^\circ$ (с разложением) при быстром нагревании — оранжево-желтое кристаллическое вещество,

хорошо растворимое в горячих диоксане, ксилоле, дихлорэтано, бутиловом и изобутиловом спиртах, плохо растворяется в эфире, бензоле, метиловом и этиловом спиртах, кристаллизуется из ксилола и бутилового или изобутилового спирта, осаждается из диоксанового раствора спиртом, при продолжительном кипячении в растворе частично разлагается.

Найдено %: C 28,22; 28,41; H 2,36; 2,47; Hg 47,99; 48,08; Fe 13,16; 13,07
 $C_{10}H_9HgFeCl$. Вычислено %: C 28,52; H 2,15; Hg 47,64; Fe 13,26

Дихлормеркурферроцен — светложелтое порошкообразное вещество, не плавится, слабо растворяется в кипящих бутиловом спирте, дихлорэтано и ксилоле, несколько лучше в горячих диоксане, этиленгликоле и циклогексаноле.

Найдено %: C 18,30; 18,14; H 1,53; 1,37; Hg 61,25; 61,54; Fe 8,06; 8,12
 $C_{10}H_8Hg_2FeCl_2$. Вычислено %: C 18,30; H 1,23; Hg 61,15; Fe 8,51

При непродолжительном кипячении с концентрированной соляной кислотой хлористая ферроценилртуть и дихлормеркурферроцен нацело превращаются в ферроцен.

Хлористая ферроценилртуть гладко симметризуется насыщенным водным раствором тиосульфата натрия, давая диферроценилртуть — оранжево-желтое вещество, хорошо растворимое в горячих ксилоле и дихлорэтано, значительно хуже в бензоле и изобутиловом спирте, почти не растворимое в этиловом спирте, прекрасно кристаллизующееся из ксилола, т. разл. 233—234° при быстром нагревании.

Найдено %: C 42,06; 42,30; H 3,18; 3,24; Hg 35,11; 35,42; Fe 19,22; 19,27
 $C_{20}H_{18}HgFe$. Вычислено %: C 42,09; H 3,18; Hg 35,15; Fe 19,57

Ферроцен металлируется *n*-бутиллитием в эфирном растворе. При 12-часовом кипячении эфирного раствора 0,05 моля ферроцена с 0,35 моля бутиллития образовалась приблизительно равномолекулярная смесь моно- и дилитийферроцена, давшая при карбоксилировании смесь ферроценкарбоновой и ферроцендикарбоновой кислот, общий выход кислот около 30%, примерно 50% ферроцена выделилось без изменения.

Ферроценкарбоновая кислота, т. разл. 195—205°, желтое вещество, хорошо растворимое в органических растворителях, кристаллизуется из смеси толуола и лигроина (1 : 1).

Найдено %: C 57,43; 57,62; H 4,60; 4,64; Fe 23,41; 23,80
 $C_{11}H_{10}FeO_2$. Вычислено %: C 57,43; H 4,38; Fe 24,28

Метиловый эфир ферроценкарбоновой кислоты, т. пл. 65—66° (из петролейного эфира), хорошо растворяется в органических растворителях.

Ферроцендикарбоновая кислота — оранжево-желтое вещество, не растворимое в бензоле и эфире, кристаллизуется из ледяной уксусной кислоты и из спирта, не плавится, не разлагается при нагревании до 250°.

Найдено %: C 52,85; 53,10; H 3,93; 3,88; Fe 19,95; 20,43
 $C_{12}H_{10}FeO_4$. Вычислено %: C 52,59; H 3,68; Fe 20,38

Диметиловый эфир ферроцендикарбоновой кислоты, т. пл. 114—115° (из петролейного эфира и из спирта), хорошо растворяется в органических растворителях. По данным Вудворда и сотр. (3), т. пл. 114—115°.

Таким образом, легкость, с которой протекает металлирование ферроцена, позволяет отнести это замечательное железоорганическое соединение к суперароматическим системам и сравнивать его с пятичленными гетероциклами — тиюфеном, фураном и пирролом, или с производными бензола, имеющими заместители первого рода.

Ферроцен взаимодействует с *n*-нитрофенилдиазонием в эфирно-водной среде с выделением азота, причем с выходом 64% от теоретического образуется *n*-нитрофенилферроцен и небольшое количество (1—2%) ди(*n*-нитрофенил)ферроцена, если на 1 моль ферроцена брать 4 моля диазосоединения.

n-Нитрофенилферроцен представляет собой темновинное вещество, прекрасно кристаллизующееся из петролейного эфира, хорошо растворяется в органических растворителях, т. пл. 167—167,5°.

Найдено %: С 62,81; 62,81; Н 4,28; 4,39; N 4,84; 4,87
 $C_{16}H_{13}NFeO_2$. Вычислено %: С 62,59; Н 4,26; N 4,56

При окислении *n*-нитрофенилферроцена щелочным раствором перманганата была получена *n*-нитробензойная кислота, т. пл. смешанной пробы 236—237°.

Ди(*n*-нитрофенил)ферроцен — темнофиолетовое вещество, не растворяется в ацетоне, диоксане, спиртах и ледяной уксусной кислоте, кристаллизуется из циклогексанона, не плавится.

Найдено %: С 62,04; 62,27; Н 4,03; 4,00; N 6,62; 6,73
 $C_{22}H_{16}N_2FeO_4$. Вычислено %: С 61,70; Н 3,76; N 6,54

При взаимодействии ферроцена с фенилдиазонием образуется полифенилированный ферроцен, который будет описан в следующем сообщении.

Суперароматичность ферроцена и некоторое его сходство с пятичленными гетероциклами проявляются также и в том, что он, подобно тиофену и фурану, реагирует с силикоангидридами карбоновых кислот в присутствии хлорного олова.

При взаимодействии ферроцена с силикоангидридом уксусной кислоты в бензольном растворе в присутствии хлорного олова образуется ацетилферроцен — красновато-оранжевое вещество, кристаллизующееся из петролейного эфира и из воды, растворяется в конц. соляной кислоте с темнофиолетовым окрашиванием, т. пл. 81—83°*.

Найдено %: С 63,65; 63,70; Н 5,40; 5,42; Fe 24,77; 24,71
 $C_{12}H_{12}FeO$. Вычислено %: С 63,19; Н 5,31; Fe 24,47

Ацетилферроцен образует оксим, т. разл. 163—166° (из водного спирта), и семикарбазон, т. разл. 198—201° (из спирта).

Найдено %: N 6,00; 5,98
 $C_{12}H_{13}NFeO$. Вычислено %: N 5,76

Найдено %: N 14,88; 14,70
 $C_{13}H_{15}N_3FeO$. Вычислено %: N 14,73.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
20 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. J. Kealy, P. L. Pauson, Nature, 168, 1039 (1951). ² R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, J. Am. Chem. Soc., 74, 3458 (1952).
³ G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, ibid., 74, 2125 (1952). ⁴ E. O. Fischer, R. Jira, Zs. Naturforsch., B8, 1 (1953).

* Ацетилферроцен получен совместно с Л. С. Емельяновой.