Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 4

ХИМИЯ

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

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЕРРОЦЕНА С ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯМИ

В нашей предыдущей статье (1) сообщено, что ферроцен реагирует с хлористым *п*-нитрофенилдиазонием, давая *п*-нитрофенилферроцен с выходом 64% от теоретического и небольшое количество ди(*п*-нитрофенил)ферроцена. В настоящей работе показано, что ферроцен реагирует и с другими диазосоединениями с образованием соответствующих арилферроценов.

Так, с хлористым *п*-толилдиазонием образуется *п*-толилферроцен с выходом 57% от теоретического. При окислении *п*-толилферроцена раствором перманганата калия получена терефталевая кислота. Хлористый *п*-анизилдиазоний образует с ферроценом *п*-анизилферроцен с выходом 40% наряду с *п,п'*-азоанизолом. При окислении *п*-анизилферроцена перманганатом калия была выделена анисовая кислота.

п-Толилферроцен, *п*-анизилферроцен и *п*-нитрофенилферроцен окисляются сульфатом серебра в кислой среде при комнатной температуре с различной скоростью, первые два превращаются в арилферриций-катионы в течение нескольких минут, последний — в течение нескольких дней.

В отличие от вышеописанных диазосоединений при реакции хлористого фенилдиазония с ферроценом мы выделили только пентафенилферроцен (выход 42% от теоретического).

При взаимодействии ферроцена с хлористым нафтилдиазонием также образуется полинафтилферроцен, о котором будет сообщено позднее.

Таким образом, реакция диазосоединений с ферроценом является удобным методом синтеза, главным образом моноарилферроценов, дающим сравнительно высокие выходы (40—64% от теоретического считая на ферроцен). Метод этот позволяет получать арилферроцены, имеющие различные заместители в бензольных ядрах, и является более широко применимым и значительно менее трудоемким, чем получение арилферроценов при помощи арилциклопентадиенов (2).

Взаимодействие ферроцена с диазосоединениями указывает на высокую способность к замещению водородов ферроцена, что отмечено нами ранее (1). Механизм реакции образования арилферроценов, вероятно, свободнорадикальный, как и в случае получения диарилов, что подтверждается выделением *п,п'*-азоанизола при приготовлении *п*-анизилферроцена. Объем азота, выделяющегося при этой реакции, указывает на практически полное разложение диазосоединения. Использованная нами методика для приготовления арилферроценов сходна с применяемой для получения несимметричных диарилов (3).

Для всех полученных арилферроценов сняты спектры поглощения.

n-Нитрофенилферроцен и ди (*n*-нитрофенил) ферроцен. К охлажденному до —4° раствору 5 г (0,0268 моля) ферроцена в 150 мл эфира, помещенному в колбу, снабженную механической мешалкой с затвором и обратным холодильником с газоотводной трубкой, был сразу прилит профильтрованный водный раствор хлористого *n*-нитрофенилдиазония, приготовленный из 15 г (0,161 моля) *n*-нитроанилина. Предварительно избыток азотистой кислоты был удален добавлением мочевины, затем диазораствор нейтрализован ацетатом натрия. Реакционная масса перемешивалась 30 мин. при —4°. Выделявшийся азот пропускался через промывалку с 50% спиртом и собирался в мерный цилиндр. За время реакции выделилось 2,2 л азота, что указывает на практически полное разложение диазосоединения. Образовавшийся осадок отфильтрован. Вес после высушивания на воздухе 7,5 г. Эфирный слой отделен, эфир испарен, остаток (3 г) присоединен к отфильтрованному ранее продукту. Соединенные продукты реакции экстрагировались в приборе Сокслета петролейным эфиром (т. кип. 45—90°) в течение 3 дней. После отгонки петролейного эфира получено 5,2 г *n*-нитрофенилферроцена, что составляет 64% от теоретического выхода, считая на взятый в реакцию ферроцен. *n*-Нитрофенилферроцен представляет собой вишнево-фиолетовые чешуйчатые кристаллы, кристаллизуется из петролейного эфира, т. пл. 167—167,5°, хорошо растворяется в бензоле.

	Найдено %:	C 62,81; 62,81;	H 4,28; 4,39;	N 4,84; 4,87
$C_{16}H_{13}FeNO_2$.	Вычислено %:	C 62,57;	H 4,26	N 4,56

После дальнейшей экстракции продукта реакции в течение 3 дней спиртом и затем в течение 2 дней ацетоном остается 0,5 г ди (*n*-нитрофенил) ферроцена, выход 2% от теоретического.

Ди (*n*-нитрофенил) ферроцен представляет собой темнофиолетовый порошок, не растворяется в ацетоне, диоксане и спиртах, очень слабо растворим в ледяной уксусной кислоте, кристаллизуется из циклогексанона. Не плавится. Меняет окраску на темнокоричневую при нагревании до 290°.

	Найдено %:	C 62,04; 62,27;	H 4,03; 4,00;	N 6,62; 6,73
$C_{22}H_{16}FeN_2O_2$.	Вычислено %:	C 61,70;	H 3,77;	N 6,54

Окисление *n*-нитрофенилферроцена. При стоянии в течение нескольких дней смеси раствора *n*-нитрофенилферроцена в петролейном эфире с водной суспензией сульфата серебра в присутствии капли соляной кислоты водный слой становится окрашенным за счет образования *n*-нитрофенилферрициний-катиона, дающего с водным раствором кремневольфрамовой кислоты желтый осадок, подобно феррициний-катиону ([4]).

n-Толилферроцен. К раствору 5 г (0,0268 моля) ферроцена в 120 мл эфира был прибавлен водный раствор хлористого *n*-толилдиазония, приготовленный из 17,12 г (0,16 моля) *n*-толуидина (избыток азотистой кислоты был удален добавлением мочевины, затем раствор соли диазония нейтрализован ацетатом натрия). Реакционная масса перемешивалась $1^1/_2$ часа при комнатной температуре, затем $^1/_2$ часа при нагревании (до кипения эфира). Эфирный слой отделен, эфир испарен, черный смолообразный остаток экстрагировался в аппарате Сокслета петролейным эфиром (т. кип. 80—100°) в течение 2 дней. Остаток после отгонки петролейного эфира закристаллизовался через 3 дня. Кристаллический толилферроцен был отжат, промыт легким петролейным эфиром (т. кип. 40—60°). Выход 4,2 г (57% от теоретического).

Толилферроцен представляет собой желтое кристаллическое вещество, хорошо растворяется в эфире, ацетоне, диоксане, спиртах и бензоле, кристаллизуется из петролейного эфира (т. кип. 65—85°) и из спирта. Т. пл. 139—140°.

Найдено %: C 74,21; 74,30; H 6,06; 6,09; Fe 19,89; 19,69
$C_{17}H_{16}Fe$. Вычислено %: C 73,93; H 5,84; Fe 20,21

Окисление толилферроцена. К 0,3 г толилферроцена был прибавлен раствор 2 г перманганата калия в 40 мл воды и 1 мл 10% едкого натра. Смесь нагревалась на кипящей водяной бане 3 часа, затем была подкислена серной кислотой и нагревалась еще 30 мин., после чего была экстрагирована эфиром. Эфирная вытяжка высушена сульфатом натрия. Эфир отогнан. Остаток возогнан. Получена терефталевая кислота, возгоняется около 300°. Литературные данные: Бонц ([5]): температура возгонки около 300°.

При взбалтывании раствора толилферроцена в петролейном эфире с водной суспензией сульфата серебра в присутствии капли соляной кислоты водный слой становится желтовато-зеленым через несколько минут; при добавлении водного раствора кремневольфрамовой кислоты образуется желтый аморфный осадок.

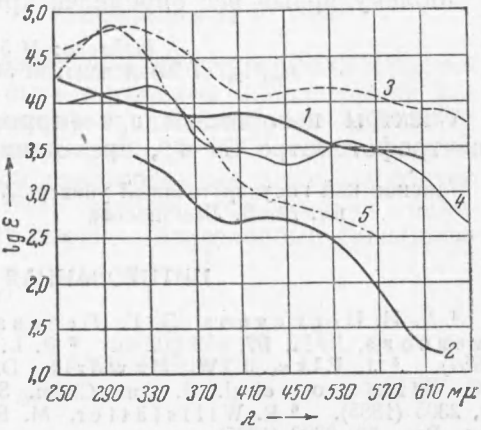


Рис. 1. Спектры поглощения арилферроценов. *1* — *n*-анизилферроцен; *2* — *n*-толилферроцен; *3* — ди(*n*-нитрофенил)ферроцен; *4* — *n*-нитрофенил-ферроцен; *5* — пентафенилферроцен

n-Анизилферроцен. К раствору 5 г (0,0268 моля) ферроцена в 120 мл эфира был прилит раствор хлористого *n*-анизилдиазония, приготовленного из 19,68 г (0,16 моля) анизидина. Реакционная масса перемешивалась 3 часа при комнатной температуре и затем 2 часа при нагревании (до кипения эфира). Эфирный слой отделен, эфир испарен, густой смолообразный продукт реакции экстрагировался петролейным эфиром (т. кип. 85—100°) 2 дня в аппарате Сокслета (во избежание закупоривания смолой сливной трубки экстрактора на дно кладется тампон из фильтровальной бумаги). Петролейный эфир отогнан. Остаток частично закристаллизовался через 2 дня.

n-Анизилферроцен перекристаллизован из спирта, затем из петролейного эфира. Выход 2,9 г (40% от теоретического). Т. пл. 97—98°. *n*-Анизилферроцен — оранжевые пластинчатые кристаллы, хорошо растворимые в эфире, спиртах, бензоле, ацетоне.

Найдено %: C 70,02; 70,20; H 5,69; 5,77
$C_{17}H_{16}FeO$. Вычислено %: C 69,92; H 5,52

Из спиртового маточника выделено 1,3 г *n,n'*-азоанизола, с т. пл., так же как и т. пл. смешанной пробы, 162—163°.

Найдено %: C 69,86; 69,76; H 5,92; 5,91 N 12,12; 12,20
$C_{14}H_{14}N_2O_2$. Вычислено %: C 69,42; H 5,82; N 11,60

Литературные данные: Вильштеттер и Бенц ([6]): т. пл. 160—162° Вальтер ([7]): т. пл. 164°.

Окисление *n*-анизилферроцена перманганатом калия было проведено так, как описано для *n*-толилферроцена. Получена анисовая кислота, т. пл. и т. пл. смешанной пробы 183—184°. При окислении сульфатом серебра *n*-анизилферроцен ведет себя подобно *n*-толилферроцену.

Пентафенилферроцен. Получен из анилина и ферроцена, как описано для *n*-толилферроцена, реакция велась только $^1/_2$ часа при комнатной температуре. Экстракция в аппарате Сокслета проводилась 1 день. Получено 6,3 г (выход 42% от теоретического) пентафенилферроцена, представляющего собой желтое порошкообразное вещество, хорошо растворимое в бензоле, плохо в эфире и в спиртах. Пентафенилферроцен перекристаллизован из петролейного эфира и затем из четыреххлористого углерода (выпадает при охлаждении твердой углекислотой), т. разл. 240—245°.

Найдено %: C 85,19; 85,07; H 5,77; 5,74; Fe 9,08; 9,19
$C_{40}H_{30}Fe$. Вычислено %: C 84,81; H 5,34; Fe 9,86

Молекулярный вес определен криоскопически в бензоле.

Найдено: *M* 570; 564
$C_{40}H_{30}Fe$. Вычислено: *M* 566

Спектры поглощения арилферроценов, снятые в дихлорэтане на спектрофотометре СФ-4*, представлены на рис. 1.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
9 XI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, О. А. Несмеянова, ДАН, **97**, 459 (1954). [2] P. L. Pauson, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2187 (1954). [3] J. Elks, J. W. Haworth, D. H. Hey, J. Chem. Soc., **1940**, 1284. [4] G. Wilkinson et al., J. Am. Chem. Soc., **74**, 2125 (1952). [5] R. Bonz, Ber., **18**, 2305 (1885). [6] R. Willstätter, M. Benz, Ber., **40**, 1583 (1907). [7] R. Walter, Ber., **58**, 2306 (1925).

* За снятие спектров поглощения выражаем благодарность Л. А. Казициной.