Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 3

*ХИМИЯ*

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

# ОБ АРИЛФЕРРОЦЕНАХ И ФЕРРОЦЕНИЛАМИНЕ

В предыдущих работах ([1], [2]) нами было показано, что ферроцен реагирует с диазосоединениями с образованием арилферроценов.

В настоящей работе мы получили при помощи диазосоединений *м*-нитрофенилферроцен и *п*-ферроценилфенол * и использовали *м*-нитрофенилфенилферроцен и описанный нами ранее *п*-изомер для синтеза *м*- и *п*-ферроцениланилинов. *п*-Ферроценилфенол получен нами с 39% выходом при взаимодействии ферроцена с хлористым *п*-оксифенилдиазонием. При алкилировании *п*-ферроценилфенола диметилсульфатом образуется *п*-анизилферроцен. *п*-Ферроцениланилин образуется с 96% выходом при восстановлении *п*-нитрофенилферроцена оловом в соляной кислоте. Он представляет собою желтое кристаллическое вещество, легко возгоняется в вакууме, дает ацетильное, бензоильное, N-ацетилсульфанилильное и азометиновое производные. Солянокислая и сернокислая соли этого амина очень плохо растворимы в воде и в соляной и серной кислотах. Солянокислая соль *п*-ферроцениланилина возгоняется в вакууме без разложения. N-Бензаль-*п*-ферроцениланилин образует с безводным хлористым водородом темнофиолетовую солянокислую соль. Таким образом, *п*-ферроцениланилин обладает свойствами, характерными для ароматических аминов, однако диазотировать его не удается, так как азотистая кислота взаимодействует с ферроценильной группой.

*м*-Нитрофенилферроцен получен нами с 56% выходом при взаимодействии хлористого *м*-нитрофенилдиазония с ферроценом. Восстановлением *м*-нитрофенилферроцена с 86% выходом образуется *м*-ферроцениланилин — желтое кристаллическое вещество, солянокислая соль которого плохо растворима в воде, так же как *п*-ферроцениланилин с бензальдегидом образует N-бензаль-*п*-ферроцениланилин.

Ферроцениламин получен нами по методу Н. И. Шевердиной и К. А. Кочешкова ([4]) при взаимодействии ферроценниллития с бензиловым эфиром гидроксиламина. Ферроцениламин представляет собою оранжевое кристаллическое вещество, хорошо растворяется в органических растворителях, возгоняется в вакууме, дает ацетильное и бензоильное производные. Солянокислая соль его растворима в воде и очень мало растворима в соляной кислоте.

## Экспериментальная часть

*п*-Ферроценилфенол. К охлажденному до +2° раствору 51,7 г (0,25 мол.) *п*-аминофенола в смеси 300 мл воды и 50 мл конц. HCl был добавлен в течение 30 мин. раствор 17,25 г (0,25 мол.) $NaNO_2$ в 50 мл воды при энергичном механическом перемешивании. Диазораствор, не содержащий свободной азотистой кислоты (добавлена мочевина) и нейтрализованный ацетатом натрия, прилит к раствору 12 г (0,0644 мол.)

* Когда наша работа была уже выполнена, мы узнали, что G. Broadhead и P. Pauson ([3]) получили *п*-ферроценилфенол аналогичным методом.

ферроцена в 200 мл эфира. Реакционная смесь нагревалась 3 часа при энергичном перемешивании, затем подкислена соляной кислотой, эфирный слой отделен, водный слой проэкстрагирован 2 раза эфиром. Эфирные вытяжки соединены, промыты дважды водой и проэкстрагированы многократно небольшими порциями 2% щелочи. Первые две темноокрашенные щелочные вытяжки отброшены, так как содержали в основном фенол и гидрохинон. Из водного слоя восстановлением раствором хлористого олова было выделено 5 г ферроцена. Светложелтые щелочные вытяжки подкислены 5% соляной кислотой, выпавший светложелтый осадок центрифугировался и еще раз переосаждался из щелочного раствора соляной кислотой. Затем осадок промыт несколько раз водой на воронке Бюхнера. Выход *п*-ферроценилфенола 7,2 (39% от теоретического).

*п*-Ферроценилфенол — светложелтое вещество, хорошо растворимое в спиртах, бензоле, ацетоне, кристаллизуется из петролейного эфира (т. кип. 65—85°), т. пл. 162,5—163°.

Найдено %: C 69,18; 69,35; H 5,39; 5,33
$C_{16}H_{14}OFe$. Вычислено %: C 69,09; H 5,08

*п*-Анизилферроцен. Получен метилированием щелочного раствора *п*-ферроценилфенола избытком диметилсульфата при комнатной температуре. Выход 76%. Т. пл. 109,5—110,5°.

Найдено %: C 70,01; 70,13; H 5,50; 5,66; Fe 18,84; 18,80
$C_{17}H_{16}OFe$. Вычислено %: C 69,92; H 5,52; Fe 19,12

Полученный ранее *п*-ферроцениланизол имел более низкую температуру плавления (97—98°) и, вероятно, был загрязнен азоанизолом.

*п*-Ферроцениланилин. Смесь 6,14 г (0,02 мол.) *п*-нитрофенилферроцена, 9,5 г (0,08 мол.) металлического олова, 20 мл этилового спирта и 25 мл конц. HCl нагревалась 1 час с обратным холодильником. К охлажденной реакционной смеси было добавлено 150 мл холодной воды при тщательном перемешивании; осадок центрифугирован, промыт дважды 3% соляной кислотой, а затем 2 раза водой, несколько раз раствором соды и снова водой. Выход ферроцениланилина 5,3 г (96% от теоретического). *п*-Ферроцениланилин — желтые игольчатые кристаллы, легко растворимые в спиртах, эфире, ацетоне, дихлорэтане, хуже в петролейном эфире (т. кип. 65—85°) и бензоле, кристаллизуется из спирта, возгоняется в вакууме, т. пл. 159—160,5°.

Найдено %: C 69,32; 69,45; H 5,67; 5,61; N 5,43; 5,43
$C_{16}H_{15}NFe$. Вычислено %: C 69,37; H 5,45; N 5,05

Если продукт реакции не промывать раствором соды, то получается солянокислая соль *п*-ферроцениланилина, легко возгоняющаяся в вакууме без разложения, т. разл. 165—170°

Найдено %: C 61,61; 61,65; H 5,60; 5,42; Fe 17,72; 17,59
$C_{16}H_{16}NClFe$. Вычислено %: C 61,39; H 5,15; Fe 17,84

Солянокислая и сернокислая соли ферроцениламина почти не растворимы в разбавленной и очень плохо растворимы в конц. соляной и серной кислотах (0,2 г в 25 мл конц. кислоты при 80°).

N-Бензоил-*п*-ферроцениланилин хорошо растворим в большинстве органических растворителей, кристаллизуется из спирта и бензола, т. пл. 222—223°.

Найдено %: C 72,39; 72,45; H 5,18; 5,29; N 3,98; 4,00; Fe 14,85; 14,64
$C_{23}H_{19}NOFe$ Вычислено %: C 72,14; H 5,02; N 3,67; Fe 14,65

N-Ацетил-*п*-ферроцениланилин. Смесь 2 г (0,0066 мол.) *п*-ферроценилланилина, 50 мл ледяной уксусной кислоты и 2 г безводного ускуснокислого натрия нагревалась 2 часа на водяной бане. Горячий раствор был

вылит в 200 мл ледяной воды, выпавший осадок отцентрифугирован и дважды промыт водой. Выход количественный. N-ацетил-*n*-ферроценилanилин — бледножелтые чешуйчатые кристаллы, кристаллизуется из этилового и изопропилового спиртов при охлаждении до —10°, т. пл. 300—302° (с разложением).

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Найдено %: | C | 67,24; 67,15; | H | 5,51; 5,58; | N | 4,83; 4,90; | Fe | 17,47; 17,42 |
| $C_{18}H_{17}ONFe$. | Вычислено %: | C | 67,74; | H | 5,62; | N | 4,38; | Fe | 17,50 |

N-Ацетилсульфанилил-*n*-ферроцениланилид плохо растворяется в петролейном эфире, хорошо в спиртах, кристаллизуется из ксилола в виде желтых игольчатых кристаллов с одной молекулой ксилола. Т. пл. 189,5—191° (с разложением).

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Найдено %: | C | 65,80; 65,68; | H | 5,88; 5,77; | N | 4,84; 4,77; | Fe | 9,37; 9,28 |
| $C_{32}H_{32}N_2O_3SFe$. | Вычислено %: | C | 66,21; | H | 5,56; | N | 4,83; | Fe | 9,62 |

N-Бензаль-*n*-ферроцениланилин хорошо растворим в большинстве органических растворителей, кристаллизуется из спирта и петролейного эфира (т. кип. 65—85°), т. пл. 151—152,5°.

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Найдено %: | C | 75,64; 75,82; | H | 5,45; 5,41; | N | 4,05; 4,00; | Fe | 15,30; 15,14 |
| $C_{23}H_{19}NFe$. | Вычислено %: | C | 75,67; | H | 5,24; | N | 3,84; | Fe | 15,30 |

При пропускании тока сухого хлористого водорода в раствор бензаль-*n*-ферроцениланилина в абсолютном эфире сразу выпадают темнофиолетовые кристаллы солянокислой соли бензаль-*n*-ферроцениланилина. Выход количественный, т. разл. 173—180°.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Найдено %: | Cl | 9,24; 9,26; | N | 3,85; 3,91 |
| $C_{23}H_{20}NClFe$. | Вычислено %: | Cl | 8,83; | N | 3,48 |

*м*-Нитрофенилферроцен был получен так же, как *n*-нитрофенилферроцен. Выход 56% от теоретического. *м*-Нитрофенилферроцен кристаллизуется из петролейного эфира (т. кип. 60—85°) в виде светло-красных листочков. Т. пл. 84—85°.

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Найдено %: | C | 62,71; 62,75; | H | 4,36; 4,18; | N | 4,26; 4,13; | Fe | 17,90; 17,59 |
| $C_{16}H_{13}FeNO_2$. | Вычислено %: | C | 62,59; | H | 4,26; | N | 4,56; | Fe | 18,20 |

*м*-Ферроцениланилин получен восстановлением *м*-нитрофенилферроцена так, как описано для *n*-ферроцениланилина. Выход 86% от теоретического. Т. пл. 112—113,5°. *м*-Ферроцениланилин хорошо растворяется в органических растворителях, кристаллизуется из лигроина (т. кип. 85—100°) и при охлаждении до —10° из спирта, солянокислая соль его плохо растворима в воде, но несколько лучше, чем соль *n*-изомера.

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Найдено %: | C | 69,19; 69,11; | H | 5,47; 5,56; | N | 5,21; 5,22 | | |
| $C_{16}H_{15}NFe$. | Вычислено %: | C | 69,37; | H | 5,45; | N | 5,05 | | |

N-Бензаль-*м*-ферроцениланилин, т. пл. 145—146° (из спирта).

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Найдено %: | C | 75,35; 75,25; | H | 5,40; 5,49; | N | 3,90; 39,9; | Fe | 15,17; 15,10 |
| $C_{23}H_{16}NFe$. | Вычислено %: | C | 75,67; | H | 5,24; | N | 3,84; | Fe | 15,30 |

Ферроцениламин. К эфирному раствору 0,3 моля бутиллития было прибавлено 25 г (0,13 мол.) ферроцена. Смесь нагревалась 6 час. при непрерывном перемешивании, затем была оставлена на ночь. К приготовленному таким образом раствору ферроцениллития при —18 —20° постепенно добавлен эфирный раствор 30 г бензилового эфира гидроксиламина, после этого перемешивание продолжалось еще 15 мин. при охлаждении и 30 мин. при комнатной температуре. Затем при охлаждении постепенно добавлено 100 мл 10% соляной кислоты. Эфирный слой отделен и несколько раз промыт очень разбавленной соляной кислотой. Эфирные вытяжки соединены, высушены хлористым кальцием. После отгонки эфира выделено 14,5 г непрореагировавшего ферроцена (т. пл. и т. пл. смешанной пробы 170—172°). Ферроцениламин осажден из про-

фильтрованного кислого раствора 40% щелочью, затем еще раз растворен в очень разбавленной соляной кислоте и снова осажден щелочью. Высушен в вакуум-эксикаторе. Вес 5,6 г.

Ферроцениламин хорошо растворяется в органических растворителях. Очищен возгонкой в вакууме. При хранении и нагревании (даже в запа-

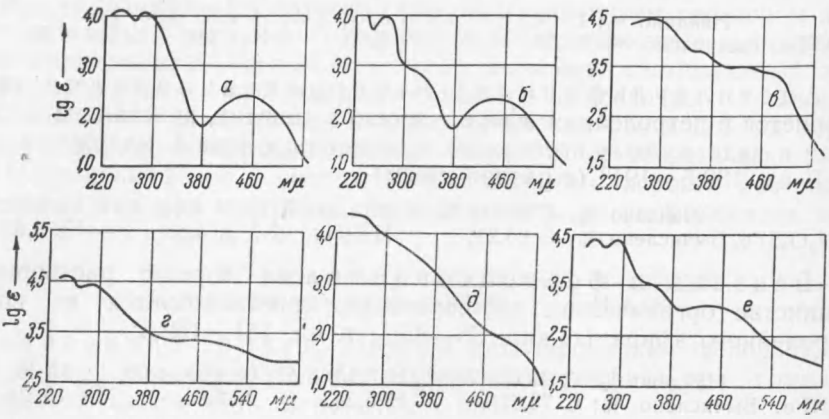



Рис. 1. *а* — *п*-ферроцениланилин в *н*-гептане; $\lambda_{макс}$ 248, 287, 445 мμ; *б* — *п*-ферроценилфенол в *н*-гептане; $\lambda_{макс}$ 240, 280, 444 мμ; *в* — N-бензоил-*п*-ферроцениланилина в дихлорэтане; $\lambda_{макс}$ 281, 427 мμ; *г* — N-бензаль-*п*-ферроцениланилин в дихлорэтане; $\lambda_{макс}$ 247, 290 мμ; *д* — *м*-нитрофенилферроцен в дихлорэтане; *е* — N-ацетил-*п*-ферроцениланилин в дихлорэтане; $\lambda_{макс}$ 255, 290, 438 мμ

янном капилляре) выше 110° сильно темнеет. В запаянном под азотом капилляре плавится при 153—155°. Выход возогнанного ферроцениламина 2,8 г (25% от теоретического, считая на прореагировавший ферроцен).

Найдено %: C 59,50; 59,50; H 5,86; 5,78; N 6,89; 6,73; Fe 27,03; 27,10
$C_{10}H_{11}NFe$. Вычислено %: C 59,74; H 5,51; N 6,96; Fe 27,78

При пропускании хлористого водорода в эфирный раствор ферроцениламина выпадает его солянокислая соль, довольно хорошо растворимая в воде (0,1 г в 1 мл) и плохо в 10% и конц. соляной кислоте; при быстром нагревании в запаянном капилляре соль темнеет выше 150° и плавится при 176—178°.

При действии уксусного ангидрида в присутствии $CH_3COONa$ ферроцениламин дает N-ацетилферроцениламин, т. пл. в запаянном капилляре 167—168° (с разложением), перекристаллизован из петролейного эфира.

Найдено %: C 58,94; H 5,63; N 5,76, 5,67
$C_{12}H_{13}NOFe$. Вычислено %: C 59,28; H 5,39; N 5,76

N-Бензоилферроцениламин получен при взаимодействии ферроцениламина с хлористым бензоилом в присутствии поташа в абсолютном эфире, т. пл. в запаянном капилляре 177—178° (с разложением), перекристаллизован из петролейного эфира.

Найдено %: C 66,78; 66, 68; H 5,20; 5,03; N 4,65; 4,55
$C_{17}H_{15}NOFe$. Вычислено %: C 66,89; H 4,95; N 4,58

Спектры поглощения *м*-нитрофенилферроцена, *п*-ферроценилфенола, *п*-ферроцениланилина и его производных, снятые в дихлорэтане на спектрофотометре СФ-4, представлены на рис. 1.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22 III 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, О. А. Несмеянова, ДАН, 97, 459 (1954). [2] А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, ДАН, 99, 539 (1954). [3] G. D. Broadhead, P. L. Pauson, J. Chem. Soc, 1955, 367. [4] Н. И. Шевердина, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, ОХН, 1941, 75,