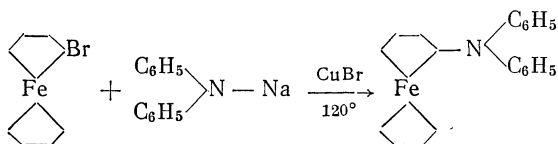


Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, В. А. САЗОНОВА, В. И. РОМАНЕНКО

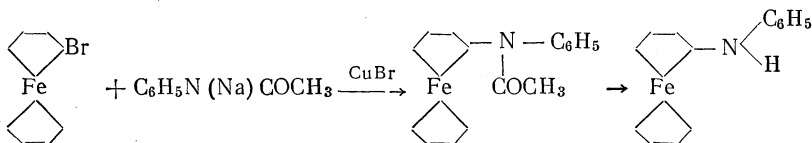
ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕРРОЦЕНИЛАМИНА

Ранее нами описано алкилирование ферроцениламина бромфторидом триэтилоксония (¹). В настоящей работе показано, что при действии бромферроцена на натриевое производное дифениламина в присутствии CuBr образуется дифенилферроцениламин



Дифенилферроцениламин является типичным третичным ароматическим амином, он не образует солей даже с сильными кислотами.

Монофенилферроцениламин получается при нагревании бромферроцена с натриевым производным ацетанилида в присутствии CuBr

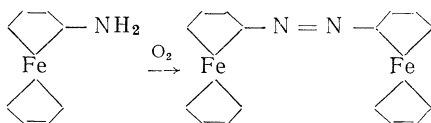


Вторичный амин из растворов в органических растворителях не извлекается разбавленной соляной кислотой; с концентрированной HCl (или при пропускании хлористого водорода в гептановый раствор фенилферроцениламина) дает хлоргидрат; с хлористым бензоилом образуется бензольное производное монофенилферроцениламина.

При попытке получить монофенилферроцениламин взаимодействием ферроцениламина с иодбензолом в присутствии CuI в обычных условиях (нагревание в ампуле в течение 2 час при 120°) мы выделили азоферроцен.

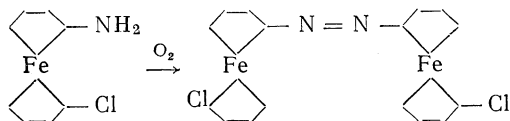
Дальнейшее исследование показало, что ферроцениламин легко окисляется кислородом воздуха в бензольном растворе при комнатной температуре в присутствии CuBr или CuCl. Для ароматических аминов реакция окисления в присутствии комплекса пиридина с CuCl или ацетата меди подробно изучена (^{2, 3, 4}).

Ферроцениламин уже за 15 мин окисляется на 36% в азоферроцен. Последний ранее был получен при действии ферроцениллития на закись азота (⁵). При более длительном пропускании воздуха через бензольный раствор ферроцениламина в присутствии CuBr удается провести окисление амина количественно в азоферроцен.

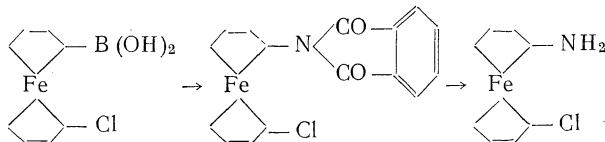


Исследование реакционной смеси с помощью тонкослойной хроматографии на Al₂O₃ в бензоле показало, что никаких других продуктов реакции, кроме азоферроцена, не образуется.

Заместители в ферроценовом ядре влияют на скорость процесса окисления аминов. Так, 1-(1'-хлорферроценил)амин окисляется до гетероаннулярного дихлоразоферроцена труднее, чем ферроцениламин в азоферроцен.



1-(1'-Хлорферроценил)-амин получен из 1-(1'-хлорферроценил)борной кислоты и фталимида меди в пиридиновом растворе по методике, описанной нами ранее для ферроценил- и арилборных кислот (6).



Так как 1-(1'-хлорферроценил)амин окисляется медленнее, чем ферроцениламин, то его легко очистить от примесей последнего. 1-(1'-Хлорферроценил)амин — желтое кристаллическое вещество, т. пл. 116°. Его ацетильное производное плавится при 124,5°.

Экспериментальная часть

1. Дифенилферроцениламин. В расплавленный дифениламин (2 г) добавлено 0,06 г натрия и смесь нагрета под азотом при 300° до полного растворения натрия. Затем расплав охлажден до 90° и к нему прибавлено 0,5 г бромферроцена и 1,5 г CuBr. Смесь тщательно перемешивается и нагревается при 120° в течение часа. После охлаждения реакционная смесь многократно экстрагирована петролейным эфиром, затем через полученный раствор пропущен ток HCl для отделения дифениламина. Выпавший солянокислый дифениламин отфильтрован, и из фильтрата после удаления растворителя получено 0,44 г (67% от теор.) дифенилферроцениламина в виде масла, быстро кристаллизующегося при охлаждении; проба на галоид отрицательная. В тех случаях, когда бромферроцен реагирует не полностью он легко отделяется хроматографически на Al₂O₃. Дифенилферроцениламин перекристаллизовывается из спирта или гептана в виде оранжевых кристаллов, т. пл. 82°.

Найдено %: C 74,40, 74,43; H 5,38, 5,51; N 3,85, 3,91; Fe 15,92, 15,78
C₂₂H₁₈FeN. Вычислено %: C 74,80; H 5,42; N 3,97; Fe 15,81

2. Монофенилферроцениламин. К натриевому производному ацетанилида, полученному из 0,75 г ацетанилида и этилата натрия (из 0,13 г натрия), добавлено 1 г бромферроцена и 1 г CuBr, и смесь нагрета под азотом при 120° в течение 1 часа. Реакционная смесь экстрагирована эфиром, эфир испарен, а остаток хроматографирован на Al₂O₃. Получено 0,26 г смеси ферроцена и бромферроцена, 0,03 г диферроценила при элюировании петролейным эфиром; смесь ацетанилида с ацетильным производным монофенилферроцениламина вымыта эфиром. Эта смесь гидролизована при кипячении в спиртовом растворе (15 мл спирта) в присутствии 1 г КОН. После гидролиза спиртовый раствор разбавлен водой и экстрагирован эфиром. Из эфирного раствора анилин извлечен 10% HCl и затем добавлено небольшое количество конц. HCl, при этом выпал хлоргидрат монофенилферроцениламина, из которого получено 0,40 г амина (38% от теор., считая на взятый бромферроцен). Монофенилферроцениламин перекристаллизовывается из водного спирта, т. пл. 69,5—70,5°.

Найдено %: C 69,64, 69,72; H 5,51, 5,41; N 5,26, 5,28; Fe 19,97, 19,73
C₁₆H₁₄FeN. Вычислено %: C 69,34; H 5,46; N 5,06; Fe 20,15

N-Бензоилфенилферроцениламин. При бензоилировании 0,07 г фенилферроцениламина хлористым бензоилом в 10% КОН получено 0,09 г (92% от теор.) *N*-бензоилфенилферроцениламина, т. пл. 177° (под азотом); перекристаллизовывается из гептана.

Найдено %: С 72,10, 72,00; Н 5,11, 4,97; N 3,67, 3,92; Fe 14,66, 14,52
 $C_{23}H_{19}FeNO$. Вычислено %: С 72,46; Н 5,02; N 3,67; Fe 14,65

3. 1-(1'-Хлорферроценил)фталимид. Смесь 2 г 1-(1'-хлорферроценил)борной кислоты и 4 г фталимида меди в 20 мл пиридина нагрета при постоянном встряхивании 7—10 мин до исчезновения зеленой и появления коричневой окраски. Смесь разбавлена водой и экстрагирована эфиром. Эфирный слой промыт 10% КОН, водой, 10% H_2SO_4 (до полного удаления пиридина), затем снова водой и высушен $MgSO_4$. После удаления растворителя остаток хроматографирован на Al_2O_3 . Гептаном вымыт хлорферроцен 0,84 г (50% от теор.), т. пл. 58—59°, смешанная проба с заводным образцом плавится без депрессии; бензолом вымыт 1-(1'-хлорферроценил)фталимид 0,87 г (31,6% от теор.), т. пл. 164,5—165,5° (из смеси бензол — гептан).

Найдено %: С 59,32, 59,51; Н 3,38, 3,39; N 3,83, 3,87; Fe 15,21, 15,44;
 Cl 9,20, 9,01
 $C_{18}H_{12}FeClNO_2$. Вычислено %: С 59,13; Н 3,31; N 3,83; Fe 15,27; Cl 9,69

4. 1-(1'-Хлорферроценил)амин. Раствор 0,2 г 1-(1'-хлорферроценил)фталимида и 1 мл гидразингидрата в 6 мл спирта нагрет в течение полчаса. После охлаждения раствор разбавлен водой и экстрагирован эфиром. Эфирный слой промыт водой, 10% КОН, снова водой и амин извлечен 10% H_2SO_4 ; при подщелачивании кислого раствора выпал желтый осадок амина, который экстрагирован эфиром. Эфирный раствор промыт небольшим количеством воды и растворитель удален в вакууме. Получено 0,13 г 1-(1'-хлорферроценил)амина (97% от теор.). (Для удаления возможных примесей ферроцениламина через раствор 0,64 г амина, полученного из нескольких опытов, в 30 мл бензола в присутствии 2 г $CuBr$ пропущен воздух в течение 5 мин, окраска сразу изменилась от желтой до вишневой. Осадок $CuBr$ отфильтрован, а из бензольного раствора 1-(1'-хлорферроценил)амин извлечен 10% H_2SO_4 .)

1-(1'-Хлорферроценил)амин — желтое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в эфире, бензоле, труднее в гексане; т. пл. 116° (под азотом) после двух перекристаллизаций из гексана.

Найдено %: С 51,35, 51,49; Н 4,38, 4,17; N 6,07, 5,92; Fe 23,65, 23,45;
 Cl 15,25, 14,97
 $C_{10}H_{10}FeNCl$. Вычислено %: С 51,00; Н 4,28; N 5,95; Fe 23,72; Cl 15,05

N-Ацетил-1-(1'-хлорферроценил)амин. Смесь 0,09 г 1-(1'-хлорферроценил)амина, 1,5 мл уксусного ангидрида и 1,5 мл абс. пиридина оставлена стоять в течение 3 час. Затем смесь разбавлена водой и экстрагирована эфиром. Эфирный раствор многократно промыт кислотой, затем водой и высушен $MgSO_4$. После удаления растворителя в вакууме остаток хроматографирован на Al_2O_3 . Бензолом вымыто ацетильное производное 1-(1'-хлорферроценил)амина, получено 0,11 г, т. пл. 124,5° (под азотом) после перекристаллизации из смеси бензола с гептаном.

Найдено %: С 52,01, 51,89; Н 4,48, 4,49; N 5,05; Fe 20,17, 20,16;
 Cl 12,77, 12,63
 $C_{12}H_{12}FeNOCl$, Вычислено %: С 51,93; Н 4,36; N 5,05; Fe 20,12; Cl 12,78

5. Азоферроцен. а) Через раствор 0,1 г ферроцениламина в 10 мл бензола в присутствии 0,22 г $CuBr$ пропущен воздух в течение 15 мин, окраска изменилась от желтой до фиолетовой. Осадок $CuBr$ отфильтрован, а из бензольного раствора 10% HCl извлечен непрореагировавший ферроцениламин 0,063 г (63% от теор.). После удаления бензола получено 0,030 г

азоферроцена (36% от теор.). Азоферроцен перекристаллизован из бензола, т. пл. 255,5° (под азотом). Литературные данные: т. пл. 256—258°⁽⁵⁾. Смешанная проба с заведомым образцом плавится без депрессии.

б) Через раствор 0,1 г ферроцениламина в 5 мл бензола в присутствии 0,22 г СиВг пропущен воздух в течение 4 час. Обработка та же, что и в предыдущем опыте. Ферроцениламин не выделен. Получено 0,093 г (99% от теор.) азоферроцена.

7. Д и х л о р а з о ф е р р о ц е н. а) При окислении 0,077 г 1-(1'-хлорферроцил)амина в 8 мл бензола в присутствии 0,2 г СиВг в течение 15 мин выделено обратно 0,062 г (80,5% от теор.) амина, дихлоразоферроцена 0,005 г (6,5% от теор.).

б) Через раствор 0,2 г 1-(1'-хлорферроцил)амина в 5 мл бензола в присутствии 0,5 г СиВг пропущен воздух в течение 5 час. Выделено 0,02 г (10% от теор.) 1-(1'-хлорферроцил)амина и 0,10 г (50,5% от теор.) дихлоразоферроцена.

Дихлоразоферроцен кристаллизуется из смеси бензола с гептаном, т. пл. 166° (под азотом).

Найдено %: С 51,56, 51,69; Н 3,48, 3,47; N 6,15, 6,13; Cl 15,27, 15,06;
Fe 23,76; 23,36

C₂₀ H₁₆ Fe₂ Cl₂ N₂, Вычислено %: С 51,44; Н 3,45; N 6,00; Cl 15,19; Fe 23,93

Поступило
29 IV 1964

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, В. И. Романенко, ДАН, 152, 1358 (1963). ² А. П. Терентьев, Я. Д. Могилянский, ДАН, 103, 91 (1955); ЖОХ, 28, 1959 (1958); 31, 326 (1961). ³ Keizo Kinoshita, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 777 (1959); Chem. Abstr., 55, 19741d (1961). ⁴ G. Engelsma, E. Navinga, Tetrahedron, 2, 289 (1958). ⁵ А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Т. В. Никитина, ДАН, 138, 1118 (1961). ⁶ А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 2073.