

В.М.Берестовицкая, С.В.Бахарева, Н.И.Абоскалова
(Российский государственный педагогический университет
им. А.И.Герцена)

2-ФЕРРОЦЕНИЛ-1-НИТРОЭТЕН: СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

Непредельные нитросоединения широко применяются в органическом синтезе; реакции с их участием успешно используются для конструирования целевых структур с заданным углеродным скелетом и открывают удобные пути синтеза карбо- и гетероциклических систем [1, 2]. Высокая реакционная способность замещенных нитроалкенов, обусловленная наличием в молекуле электроноакцепторной нитрогруппы, делает их удобными переносчиками практически значимых заместителей и поэтому они используются для получения производных с новыми полезными свойствами, в определенной степени привносимыми этими заместителями.

Одним из своеобразных и специфических заместителей является ферроценильный остаток. Ферроцен (дициклопентадиенилжелезо) был впервые получен в 1951 г. американскими учеными T.J.Kealy и P.L.Paulson реакцией между циклопентадиенилмагнийбромидом и хлоридом железа (II) в эфире при нагревании [3]. Большой вклад в изучение ферроцена внесли исследования отечественной школы химиков под руководством академика А.Н.Несмеянова, начатые в 1954 г. Было установлено, что ферроцен устойчив к действию высоких температур (до 470 °С), разбавленных щелочей и кислот даже при кипячении, перегоняется без разложения. По своим химическим свойствам ферроцен близок к ароматическим соединениям ряда бензола: он легко вступает в реакции электрофильного замещения и превышает их по активности. Для ферроцена известны реакции алкилирования, ацилирования, формилирования, сульфирования и др. [4]. С другой стороны, ферроцен имеет химические свойства, сближающие его с пятичленными гетероциклами - тиофеном, пирролом и фураном: он легко металлируется литием, калием, ртутью, неустойчив при действии концентрированной азотной кислоты. Ферроцен неоднозначно ведет себя в реакциях прямого галогенирования: хлор и бром разрушают его даже при низких температурах, иод образует соединение с сохранением ферроценового ядра. В растворе ферроцен легко окисляется кислородом воздуха до феррициний-катиона, поэтому для проведения реакций рекомендуется атмосфера азота [4]. Ряд вышеперечисленных свойств ограничивают

возможности применения ферроцена и содержащих его соединений в органическом синтезе.

Ферроцен имеет широкое практическое применение: он рекомендован для использования в качестве присадок к топливам и маслам, в том числе ракетному топливу [5], как ингибитор сажеобразования для газообразных топлив [6], как антидетонатор и термостойкий теплоноситель, как катализатор воспламенения газообразного горючего [7], как добавка к огнеупорным хлорсодержащим полистиролам [7]. В литературе имеются сведения и о биологической активности ферроцена и его производных: они влияют на рост растений (*Сиппа пипог* и водяной кресс [8]), участвуют в процессе кроветворения [9]. Известно, что железо входит в состав гемоглобина - основы жизнедеятельности организма, и недостаток этого элемента приводит к тяжелым заболеваниям. На основе ферроцена создан лекарственный препарат "ферроцерон", с успехом применяющийся для лечения железодефицитной анемии, озоны и пародонтоза [10].

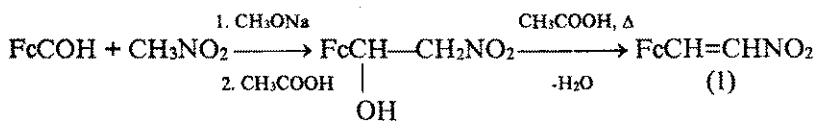
Одним из перспективных соединений, которое можно рассматривать в качестве удобного синтона для получения ферроценсодержащих веществ, является 2-ферроценил-1-нитроэтен.

2-Ферроценил-1-нитроэтен впервые был получен в 1965 г. итальянскими учеными [11] в две стадии:

получение и выделение нитроспирта по общему методу J.Boilcau [12] реакцией формилферроцена с нитрометаном в присутствии метилата натрия с последующим подкислением натриевой соли уксусной кислотой;

дегидратация нитроспирта под действием уксусной кислоты при нагревании до 2-ферроценил-1-нитроэтена (1).

Выход конечного продукта составил 32-37%.



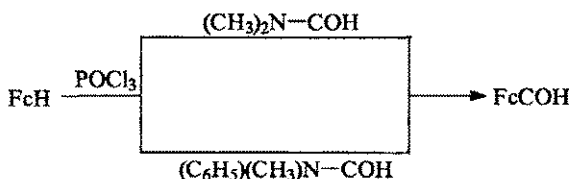
Fc = ферроценил

Несколько позднее данная методика была видоизменена японскими химиками [13]. Реакция протекала в присутствии конденсирующих агентов основного характера - метилата натрия или циклических аминов: пиперидина, пирролидина, морфолина, но без выделения промежуточного нитроспирта. Подкисление реакционной смеси разбавленной соляной кислотой приводило к целевому

соединению (1). Наибольший выход - 81% продукта реакции (1) был отмечен при использовании в качестве катализатора пирролидина.

2-Ферроценил-1-нитроэтен - кристаллическое вещество темно-фиолетового цвета, плавится при 139-140°C, растворимо в органических растворителях - этаноле, н-гексане, бензоле, не растворяется в воде [13].

Необходимый для синтеза 2-ферроценил-1-нитроэтена формилферроцен получают формилированием ферроцена в присутствии хлорокиси фосфора по Вильсмейеру. Формилирующими агентами служат диметилформамид [14] или N-метилформанилид [15].



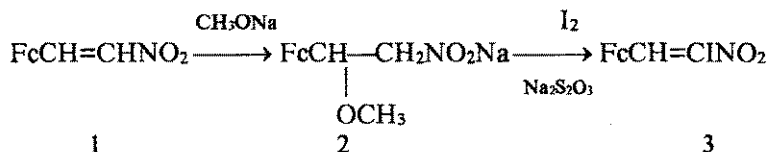
При использовании диметилформаида [14] выход конечного продукта достигал 74%, но авторы проводили реакцию в атмосфере азота из-за чувствительности ферроцена к кислороду воздуха. Способ [15] пригоден для получения больших количеств альдегида и достаточно прост в аппаратном оформлении, но выход целевого соединения несколько ниже (55%) и методика включает длительную 45-часовую экстракцию конечного продукта. При проведении реакции в идентичных условиях, но с применением диметилформаида, выход альдегида составил лишь 23%. Прямое же формилирование ферроцена формальдегидом в присутствии серной кислоты не приводит к образованию альдегида. В результате этой реакции получается 1,2-диферроценилэтан [4]. Формилирование форманилидом в присутствии серной кислоты, проведенное T.J.Kealy и P.L.Paulson, привело к образованию формилферроцена.

Формилферроцен - кристаллическое вещество красно-коричневого цвета, плавящееся при 124,5 °C, хорошо растворимое в органических растворителях, плохо растворимое в воде. Формилферроцен обладает всеми свойствами альдегидов - образует оксим, роданон, бисульфитное производное, циангидрин, ацетали. Гидрирование формилферроцена в зависимости от условий приводит к оксиметилферроцену (LiAlH_4 или NaBH_4) или соответствующему ферроценилсодержащему простому эфиру (H_2 , Ni/Re) [15].

Реакционная способность 2-ферроценил-1-нитроэтена в наибольшей степени исследовалась японскими химиками [16,18], однако систематическое изучение соединений этого ряда не проводилось. В литературе описаны следующие химические реакции 2-ферроценил-1-

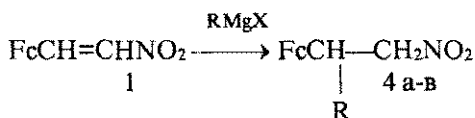
нитроэтена: галогенирование, взаимодействие с реактивами Гриньяра, ацетофеноном и альдегидами.

1. При попытке присоединить к ферроценилнитроэтену (1) бром выяснилось, что соответствующий дигалогенид получить не удастся, т.к. даже при -65°C разрушается ферроценовое ядро. Авторы работы [16] смогли выделить при иодировании натриевой соли (2) 2-ферроценил-1-иод-1-нитроэтен (3) с выходом 30%. Иодирующим агентом служил иод в свободном состоянии. 2-Ферроценил-1-иод-1-нитроэтен (3) - кристаллическое вещество голубого цвета с температурой плавления $139-141^{\circ}\text{C}$.



То же соединение (3) образуется при действии иода в смеси с иодидом калия на ртутьорганическое производное 2-ферроценил-1-нитроэтена (HgCl в гем-положении к NO_2 -группе), также получаемое из соединения (2) [16].

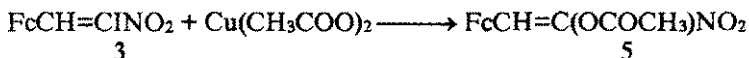
2. При исследовании реакции 2-ферроценил-1-нитроэтена с реактивами Гриньяра было отмечено, что он ведет себя иначе, чем алифатические и ароматические нитроалкены. Он вступает в реакцию с реактивами Гриньяра, но образующееся промежуточное соединение при дальнейшем гидролизе легко распадается до исходных веществ, а целевой нитроалкан образуется с низким выходом (5%). Серию ферроценилсодержащих нитроалканов удалось получить изменением условий реакции: перед проведением гидролиза в смесь добавляли водный раствор хлорида олова (II). В этом случае нитроалканы образовывались с выходами от 42 до 63% [17]. Они представляют собой кристаллические вещества.



$\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}; \text{R} = \text{CH}_3$ (4а), C_6H_5 (4б), $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ (4в)

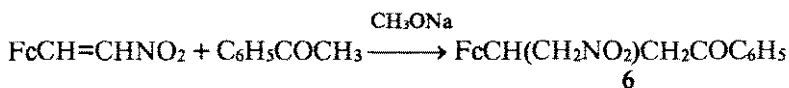
3. М. Shiga с сотр. [16] показали, что 2-ферроценил-1-иод-1-нитроэтен (3) вступает в реакцию с ацетатом меди (II) при нагревании в течение 4-х часов в этанольно-диоксановом растворе; выход 2-ферроценил-1-ацетилокси-1-нитроэтена (5) составляет 18%. Он представляет собой

сине-фиолетовое масло, очень неустойчивое и распадающееся до формилферроцена даже при хроматографировании на защищенной от света колонке.



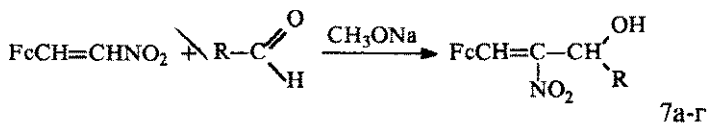
Это же соединение (5) с выходом 5% образуется при подкислении уксусной кислотой ртуторганического производного 2-ферроценил-1-нитроэтена [16].

4. Несомненный интерес представляют реакции ферроценосодержащего нитроэтена с СН-кислотами. Так, представленная в литературе конденсация 2-ферроценил-1-нитроэтена с ацетофеноном [18] протекает по следующей схеме:



В результате реакции образовался 1-бензоил-2-ферроценил-3-нитропропан (6) с выходом 84%. Он представляет собой кристаллическое вещество бледно-желтого цвета с температурой плавления 111-113°C. Процесс осуществлялся в типичных условиях конденсации Михаэля: при температуре 0°C и интенсивном перемешивании реагирующих компонентов в растворе метанола в присутствии метилата натрия.

5. В работе [18] отмечено необычное поведение 2-ферроценил-1-нитроэтена в реакции с ароматическими и гетероциклическими альдегидами. В качестве конечных продуктов выделены ферроценилнитроалкенолы [18] с выходами 35-52%. Судя по структуре полученных веществ, поведение ферроценилнитроэтена в этой реакции можно сравнить в определенной степени с СН-кислотой. Соединения (7а-г) - сине-фиолетовые масла, нестабильные на свету.



R = C₆H₅ (7а), *p*-H₃CO-C₆H₄ (7б), *p*-O₂N-C₆H₄ (7в), фурил-2 (7г)

Таким образом, в отличие от алкил- и арилнитроэтен, 2-ферроценил-1-нитроэтен проявляет своеобразные химические свойства, в связи с чем является интересным объектом в теоретическом

аспекте в плане выявления особенностей химии ферроценил-содержащих нитроалкенов и удобным синтоном для целенаправленного синтеза новых практических значимых веществ, включающих в молекулу ферроценовый заместитель.

Библиография

1. Perekalin V.V., Berestovitskaya V.M., Lipina E.S., Efremov D.A. Nitroalkenes. Conjugated Nitro Compounds. N.Y.: John Wiley and Sons, 1994. 256 p.
2. Перекалин В.В., Сопова А.С., Липина Э.С. Непредельные нитросоединения. Л.: Химия, 1982. 452 с.
3. Kealy T.J., Paulson P.L. // Nature. 1951. Vol. 168. N 4285. P. 1039-1040
4. Несмеянов А.Н. Химия ферроцена // Избр.тр. 1959-1969. М.: Наука, 1969. 606 с.
5. Pedersen C.J. // U.S. 3,038,299 and 3,038,300, June 28, 1960.
6. Wintersberger K., Meyer F. and Knobloch H. // Belg. 621,125, Feb.6, 1963.
7. Frazee J.D. and Anderson R.C. // Fuel. 1959. Vol. 38. P.229-231.
8. Page E.R. // Nature. 1966. Vol. 212. N 5062. P. 640-641.
9. Madinaveitia J.L. // British journal of pharmacology and chemotherapy. 1965. Vol. 24. N 2. P. 352-359.
10. Несмеянов А.Н. Ферроцен и родственные соединения. // Избр.тр. 1969-1979. М.: Наука, 1982. 439 с.
11. Re da P., Sianesi E. // Experientia. 1965. Vol. 21. N 11. P. 648-649.
12. Boileau J. // Bull. Soc. Chim. Franc. 1953. N 10. P. 1007-1008.
13. Shiga M., Kono H., Motoyama I., Hata K. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1968. Vol. 41. N 8. P. 1897-1901.
14. Sato M., Shiga M., Kono H., Hata K., Motoyama // Bull. Chem. Soc. Jap. 1968. Vol. 41. N 1. P. 252-254.
15. Graham P.J., Lindsey R.V., Parshall G.W., Peterson M.L., Whitman G.M. // J. Am. Chem. Soc. 1957. Vol. 79. N 13. P. 3416-3419.
16. Shiga M., Kono H., Hata K., Motoyama I. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1969. Vol. 42. N 11. P. 3270-3273.
17. Швехгеймер Г.А., Зволинский В.И., Кобраков К.И., Баргамов Г.Г. // ДАН СССР. 1984. Т. 278. № 4. С. 888-891.
18. Shiga M., Kono H., Motoyama I., Hata K. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1969. Vol. 42. N 3. P. 798-801.