

Е.А. Каленников (канд.хим.наук), Р.И. Дашевская

## АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЕ АЛКИЛПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

Ферроцен взаимодействует с формальдегидом и диметиламином с образованием  $N,N$ -диметиламинометилферроцена [1]. При действии  $N,N,N',N'$ -тетраметилдиаминометана на алкилферроцены получены смеси моно- и диаминометилированных производных [2].

Нами изучено влияние строения алкилпроизводного ферроцена и аминометилирующего реагента на реакцию аминометилирования ферроценового ядра. В качестве алкилпроизводных ферроцена были взяты 1,1'-диэтилферроцен и 2,2-бис(1,1'-диэтилферроценил)-пропан. Аминометилирование проводили действием аминалей общей формулы  $[R_2N]_2CH_2$  (где R - метил, этил, бутил) в ледяной уксусной кислоте в присутствии фосфорной кислоты. В аналогичных условиях аминометилировали ферроцен.

Все полученные соединения представляли собой красновато-коричневые маслянистые жидкости с характерным для аминов неприятным запахом. Действием избытка иодистого метила в бензоле амины были превращены в соответствующие иодметилаты. Свойства аминометилированных производных ферроцена приведены в табл. 1.

При действии  $N,N,N',N'$ -тетраметилдиаминометана на ферроцен наблюдали образование только монозамещенного продукта (1a). 1,1'-диэтилферроцен с этим аминометилатором дал смесь двух продуктов (2a), имеющих различную величину  $R_f$  при хроматографировании в тонком слое на окиси алюминия, пропитанной формамидом (элюент - н-гексан). Разделение на колонке нам не удалось, однако на основании того, что смесь отвечает по



своему составу и молекулярному весу моноаминометилированному производному, можно предполагать, что это изомерные 1,1'-диэтил-2-(N,N-диметиламинометил)- и 1,1'-диэтил-3-(N,N-диметиламинометил)-ферроцены.

При взаимодействии N,N,N',N'-тетраметилдиаминометана с 2,2-бис(1,1'-диэтилферроценил)пропаном получен один продукт (3а), содержащий две диметиламинометильные группы в молекуле.

С N,N,N',N'-тетраэтилдиаминометаном ферроцен дал моно(1б), а 1,1'-диэтилферроцен - диаминометилированные (2б) продукты. При взаимодействии 2,2-бис(1,1'-диэтилферроценил)пропана получено соединение 3б, аналогичное 3а и содержащее две диэтиламинометильные группы в молекуле.

Продукты аминметилирования ферроцена и 1,1'-диэтилферроцена N,N,N',N'-тетрабутилдиаминометаном не были нами выделены. Однако этот аминаль с 2,2-бис(1,1'-диэтилферроценил)пропаном давал производное 3в, содержащее в молекуле четыре аминметильные группы.

В ИК-спектрах аминметилированных производных ферроцена наряду с полосами замещенного ферроценового ядра (810, 815, 1415, 3090  $\text{см}^{-1}$ ) и C-H колебаний этильной группы (1450, 2845, 2970  $\text{см}^{-1}$ ) наблюдались полосы поглощения, характерные для колебаний третичной аминогруппы - 1020, 1040 и 1235, 1250  $\text{см}^{-1}$ .

При аминметилировании 2,2-бис(1,1'-диэтилферроценил)пропана действием N,N,N',N'-тетраметил- и N,N,N',N''-тетраэтилдиаминометана возможны два основных направления реакции: оба заместителя вступают в дизамещенные циклопентадиенильные кольца (путь А) или замещение происходит в монозамещенных кольцах (путь Б).

Известно, что электронодонорные заместители в молекуле ферроцена активируют реакции электрофильного замещения: метил- и этилферроцен аминметилируются преимущественно в замещенное ядро. При этом гомоаннулярных производных образуется в 5-6 раз больше, чем гетероаннулярных [2]. Нами обнаружено, что при аминметилировании 2,2-бис(1,1'-диэтилферроценил)пропана продукты реакции образуются с большим выходом, чем в случае 1,1'-диэтилферроцена. Это, вероятнее всего, свидетельствует о протекании реакции в циклопентадиенильные кольца, содержащие по два электронодонорных алкильных заместителя (путь А). В пользу пути А говорит и тот факт, что диметиламинометилирование 1,1'-диэтилферроцена привело к смеси двух моноаминометилированных продуктов,



Табл. 1. Свойства аминометилированных производных фер

Соединение	Формула	Выход, % (от теор.)	$n_D^{20}$
1a	$C_5H_5FeC_5H_4CH_2N(CH_3)_2$	60	1,5351
1б	$C_5H_5FeC_5H_4CH_2N(C_2H_5)_2$	31	1,5705
2a	$C_2H_5C_5H_4FeC_5H_3 \begin{matrix} / C_2H_5 \\ \backslash CH_2N(CH_3)_2 \end{matrix}$	50	1,6802
2б	$C_2H_5C_5H_3FeC_5H_3 \begin{matrix} / C_2H_5 \\ \backslash CH_2N(C_2H_5)_2 \\ / (C_2H_5)_2NCH_2 \end{matrix}$	11	1,6803
3a	$\left[ C_2H_5C_5H_4FeC_5H_2 \begin{matrix} / C_2H_5 \\ \backslash CH_2N(CH_3)_2 \end{matrix} \right]_2 C(CH_3)_2$	72	1,6805
3б	$\left[ C_2H_5C_5H_4FeC_5H_2 \begin{matrix} / C_2H_5 \\ \backslash CH_2N(C_2H_5)_2 \end{matrix} \right]_2 C(CH_3)_2$	15	1,6804
3в	$\left[ C_2H_5C_5H_3FeC_5H_2 \begin{matrix} / C_2H_5 \\ \backslash CH_2N(C_4H_9)_2 \\ / (C_4H_9)_2NCH_2 \end{matrix} \right]_2 C(CH_3)_2$	12	1,6807

очевидно, представляющих собой изомерные 1,1'-диэтил-2-(N,N-диметиламинометил)- и 1,1'-диэтил-3-(N,N-диметиламинометил)-ферроцены, а 2,2-бис(1,1'-диэтилферроценил)-пропан по той же реакции образовал только одно соединение.

Продукт дибутиламинотетирования 2,2-бис(1,1'-диэтилферроценил) пропана содержит, вероятно, аминотетильные группы во всех циклопентадиенильных кольцах.

Аминотетирование проводили при соотношении исходных реагентов: ферроцен, 1,1'-диэтилферроцен: аминаль = 1:2; 2,2-бис-(1,1'-диэтилферроценил)-пропан: аминаль = 1:4 в ледяной



роцена

Найдено					Вычислено				
Элементный состав, %				M	Элементный состав, %				M
C	H	Fe	N		C	H	Fe	N	
64,72	7,12	22,94	5,34	250	64,19	6,99	23,04	5,75	243
66,99	7,90	20,25	5,16	272	66,42	7,75	20,66	5,40	271
68,22	8,60	18,20	4,74	305	68,69	8,42	18,86	4,68	299
69,46	9,58	13,02	6,26	410	69,90	9,71	13,59	6,79	412
69,70	8,72	17,36	4,46	635	69,59	8,47	17,56	4,39	638
71,90	8,74	15,97	4,24	700	72,34	8,93	16,14	4,06	694
73,96	10,29	10,53	5,32	1100	73,88	10,66	10,29	5,15	1088

уксусной кислоте (17,5мл) в присутствии фосфорной кислоты (1,85мл,  $d = 1,87$ ) на 0,01M ферроценсодержащего соединения. Реакцию проводили при нагревании на водяной бане в течение 6 ч. Эфиром экстрагировали непрореагировавшее алкилпроизводное ферроцена. Остаток нейтрализовали KOH, экстрагировали эфиром; эфирные вытяжки объединяли и сушили над KOH. После удаления растворителя амин очищали по известной методике [2].



## В ы в о д

Таким образом, в статье приведены значения целого ряда показателей. Обсуждается структура полученных аминометилированных соединений.

## Л и т е р а т у р а

1. Несмеянов А.Н. Избранные труды, т. II, М., 1959, с. 314.
2. Несмеянов А.Н. Химия ферроцена, М., 1969, с. 156.