

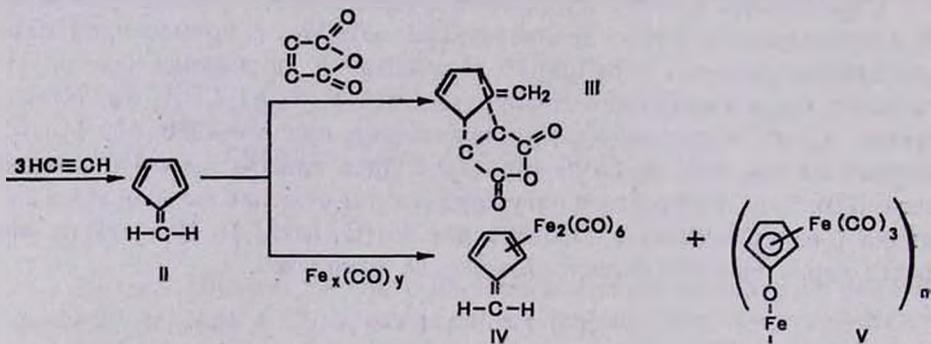
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.314.2:547.212

ПРЯМОЙ СИНТЕЗ ФУЛЬВЕНА ИЗ АЦЕТИЛЕНА

Ранее было сообщено, что ацетат палладия вызывает циклическую тримеризацию замещенных ацетиленов в фульвены [1] вместо обычной тримеризации в бензолы. Попытка тримеризовать ацетилен в этих условиях привела к образованию черного нерастворимого полимера, внешне напоминающего обычный полиацетилен.

В более мягких условиях, в строго инертной среде под влиянием Pd (AlCl₄)₂·2C₆H₆ (I) нам удалось осуществить циклическую тримеризацию ацетилена в фульвен



X=1, 3; Y=5, 12

Красно-коричневый раствор I (50 мл, 7,5 ммоль/л) в бензоле, хлорбензоле или циклогексане чернеет при пропускании ацетилена (6 л/час) в течение 1—3 час. при 20—40°. Осажденное из фильтрата гексаном или петролейным эфиром темно-бордовое масло быстро, даже в азотной камере, превращается в черный нерастворимый полимер (30% на пропущенный ацетилен).

УФ (265 нм) и ИК (742, 1180, 1217, 1461, 1511, 1557, 1698, 1728 см⁻¹) спектры темно-бордового продукта указывают на наличие фульвена и его олигомеров [2]. Образовавшийся фульвен в момент получения улавливался реакцией его с малеиновым ангидридом или связыванием в комплекс с карбонилами железа.

а) В 50 мл бензольного раствора 1 (7,5 ммоль/л), содержащего малеиновый ангидрид (0,01 моля), при комнатной температуре пропускался ацетилен (6 л/час) в течение 3 час. После удаления растворителя

остаток—желтое маслянистое вещество, перекристаллизовался из петролейного эфира. Т. пл. 83—84° [3] соответствует описанному в литературе аддукту фульвена с малиновым ангидридом.

б) В 50 мл хлорбензольного раствора I (7,5 ммоль/л) при 30° в течение 3 час. пропускался ацетилен и одновременно прикапывалось 10 мл бензольного раствора $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (0,004 моль/мл). Реакционная смесь отфильтровывалась от осадка, фильтрат хроматографировался на Al_2O_3 . Смесью бензол—петролейный эфир (1:1) вымывается красновато-коричневая жидкость, из которой выделен светло-коричневый порошок (0,5 г), т. пл. 62—65° (с разл.). Элементный анализ, ИК спектр (отчетливо выделяются 3 характерные полосы CO группы: 1972, 1988, 2040 см^{-1}) и температура плавления указывают на комплекс фульвена с карбонилем $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_3\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ [4]. Выход (в пересчете на $\text{Fe}(\text{CO})_5$) 20%. Из осадка реакционной смеси промыванием большим количеством метанола и осаждением эфиром выделен другой трудно растворимый комплекс фульвена с карбонилем железа V (1,5 г) коричневого цвета, имеющий, согласно литературным данным, полимерную структуру [5].

Аналогичные комплексы IV и V были выделены и при применении $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ вместо $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (толуол 50 мл. I 0,1 г, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 0,01 моля, C_2H_2 6 л/час, 20°, 3 часа). Выход растворимого продукта (IV) составляет 50—60%, V — 25—30% (на $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$). Общий выход фульвена 90—95%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, Г. М. Тонян, В. А. Матосян, ЖОрХ, 10, 1994 (1974).
2. D. Meuche, M. Neuenschwander, H. Schalleger, V. H. Schlunegger, Helv. Chim. Acta, 47, 1211 (1964).
3. I. Thiec, et I. Wlemann, Bull. soc. chim. France, 23, 177 (1956).
4. Э. Фишер, Г. Вебер, π -комплексы металлов, Изд. «Мир», М., 1968.
5. E. Weiss, W. Hubel, R. Merenyl, Chem. Ber., 95, 1155 (1962).

Г. А. ЧУХАДЖЯН,
Ж. И. АБРАМЯН,
Г. М. ТОНЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 29 IV 1975