

Гетерилферроцены. Синтез и использование

М.-Г.А.Швехгеймер

Московская государственная текстильная академия им. А.Н.Косыгина
117918 Москва, ул. Малая Калужская, 1, факс (095) 952–1440

Систематизированы и обобщены опубликованные после 1971 г. данные по синтезу производных ферроцена, содержащих гетероциклические заместители, непосредственно связанные с ферроценовой системой или отделенные от нее цепочкой из атомов углерода. Приведены данные о биологической активности и применении этих соединений.

Библиография — 229 ссылок.

Оглавление

I. Введение	43
II. Соединения, содержащие трехчленные гетероциклы	44
III. Соединения, содержащие четырехчленные гетероциклы	45
IV. Соединения, содержащие пятичленные гетероциклы	45
V. Соединения, содержащие шестичленные гетероциклы	66
VI. Соединения, содержащие гетероциклы с числом атомов более шести	78
VII. Биологическая активность и применение гетерилферроценов	80

I. Введение

В 1951 г. Кили и Посон¹ впервые сообщили о синтезе ферроцена, и в том же году было получено первое органическое соединение, содержащее ферроценильный и гетероциклический радикалы.² Такие соединения сразу привлекли внимание многих исследователей, и в последующие годы было синтезировано большое число производных ферроцена с различными гетероциклическими заместителями, как непосредственно связанными с ферроценовой системой, так и отделенными от нее цепочкой из атомов углерода. Большой интерес к гетерилферроценам был вызван не только своеобразием химического поведения ферроценовой системы, вступающей в реакции электрофильного и радикального замещения, но и необычными свойствами гетероциклического остатка, обусловленными присутствием ферроценового фрагмента. Кроме того обнаружена разнообразная биологическая активность этих соединений. Существенно и то, что гетерилферроцены нашли широкое практическое применение в качестве лекарственных препаратов, компонентов бессеребряных светочувствительных композиций и материалов, красителей, а также добавок, улучшающих важнейшие характеристики ракетных топлив и взрывчатых составов.

В 1971 г. появился первый обзор³, посвященный синтезу производных ферроцена с гетероциклическими радикалами. В нем дан анализ работ, опубликованных до середины 1971 г. В более поздней статье⁴ обобщены литературные данные по синтезу соединений, содержащих конденсированные с ферро-

ценовой системой гетероциклические ядра. Обзор⁵ полностью посвящен химии гетерилферроценов, однако в нем рассматриваются в основном работы, появившиеся в печати до 1972 г.

В настоящем обзоре систематизированы и обобщены данные, появившиеся в печати после 1971 г. В виде исключения рассматриваются и более ранние работы, в которых имеются интересные и важные результаты, не нашедшие отражения в последующих публикациях. В обзор включены данные по синтезу соединений, содержащих ферроценильный радикал, непосредственно связанный с каким-либо атомом гетероцикла, а также соединений, в которых ферроценильный и гетероциклический радикалы разделены цепочкой из атомов углерода. Не рассматриваются соединения, в которых ферроценильная система конденсирована с гетероциклическим ядром, ферроценофаны, а также соединения, содержащие ферроценильный и гетероциклический радикалы, разделенные гетероциклами или цепочками, включающими гетероатомы. В обзоре приведены данные о биологической активности и использовании гетерилферроценов.

В разделах II – VI приведены сведения о синтезе соединений, содержащих гетероциклические ядра с тремя, четырьмя, пятью, шестью и более атомами. В каждом из этих разделов последовательно рассматриваются производные ферроцена, имеющие в гетероциклических ядрах атомы азота, кислорода, серы. Далее описываются соединения с гетероциклами, содержащими одновременно атомы азота и кислорода, азота и серы или кислорода и серы. В конце каждого раздела приводятся данные о других гетероциклических системах. В каждом разделе сначала рассматриваются соединения, в которых ферроценильный радикал непосредственно связан с каким-либо атомом гетероцикла, а затем соединения, содержащие ферроценильный и гетероциклический радикалы, разделенные цепочкой из атомов углерода. Если соединение содержит два или более гетероциклических ядра (конденсированные или неконденсированные), то его расположение в том или ином разделе определяется гетероциклической системой, ближайшей к ферроценильному ядру.

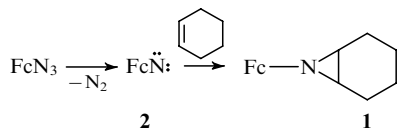
М.-Г.А.Швехгеймер. Доктор химических наук, профессор кафедры органической химии и химии красителей МГТА.
Телефон 955–3596

Область научных интересов: синтез и исследование гетероциклических соединений и алифатических нитросоединений.

Дата поступления 13 июня 1995 г.

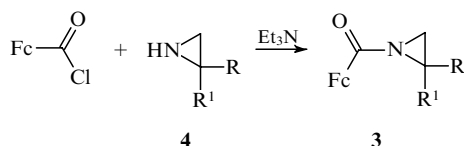
II. Соединения, содержащие трехчленные гетероциклы

При облучении УФ-светом ферроценилазида в циклогексене с низким выходом образуется производное азиридина **1** (см.⁶). Реакция, очевидно, протекает через промежуточную генерацию нитрена **2**, который присоединяется к двойной связи циклогексена. Отмечается, что азиридин **1** образуется как в атмосфере азота, так и в атмосфере кислорода. Следовательно, нитрен **2** находится в синглетном состоянии.⁶



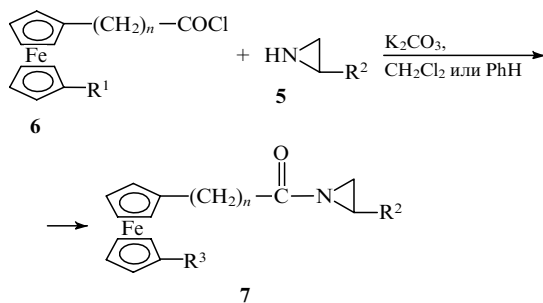
Здесь и далее Fc — ферроцил ($(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$).

При взаимодействии производных азиридина **4** с хлорангидридом ферроценкарбоновой кислоты в присутствии триэтиламина получают *N*-ферроцеполазиридины **3** (см.⁷).



R, R¹ = H, Me

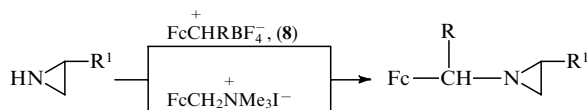
N-Ацилирование монозамещенных производных азиридина **5** хлорангидридами ферроцензамещенных монокарбоновых и дикарбоновых кислот **6** в присутствии поташа при 10–30°C приводит к соединениям **7** с выходами 40–90% (см.^{8,9}).



$n = 0-3$; R¹ = H, COCl; R² = H, Me, Et;

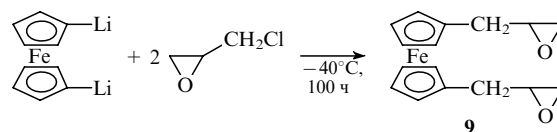
R³ = H, $-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}^2)$

Недавно для *N*-алкилирования производных азиридина были использованы тетрафторбораты α -ферроценилкарбокатионов (**8**) и иодид триметилферроценилметиламмония.¹⁰

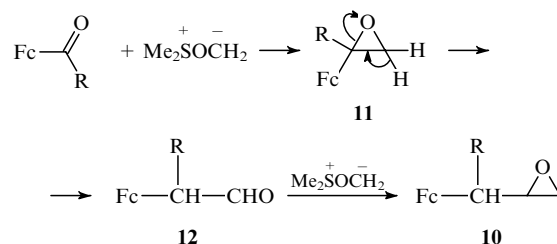


R = H, Me, Ph, Fc; R¹ = H, Me, Et

Соединение **9**, содержащее две эпексидные группировки, синтезировано с выходом 44% реакцией 1,1'-дилитийферроцена с эпихлоргидрином при -40°C .¹¹

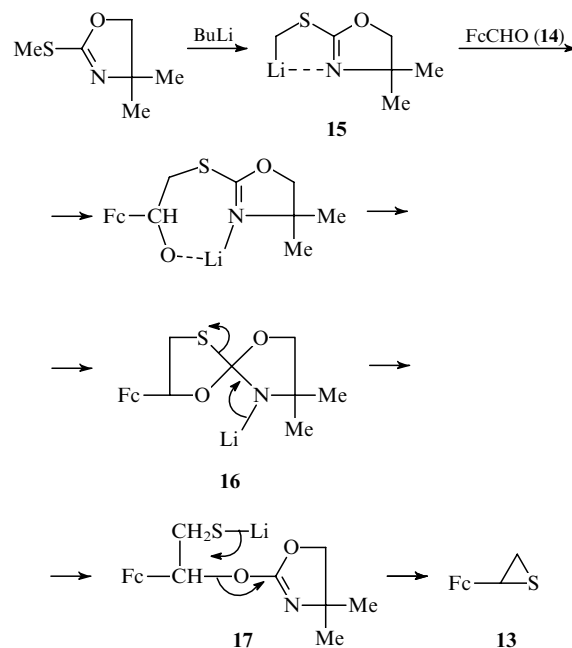


Оригинальный метод синтеза эпексисоединений **10** описан в статье¹². Авторы считают, что при реакции карбонильных соединений ряда ферроцена с диметилэксосульфониометилдом на первой стадии образуются эпексиды **11**, которые в условиях реакции превращаются в альдегиды **12**. Последние реагируют еще с одной молекулой метиляда, превращаясь в соединения **10**.

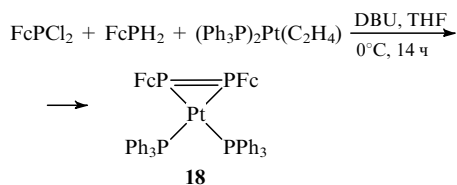


R = H, Me

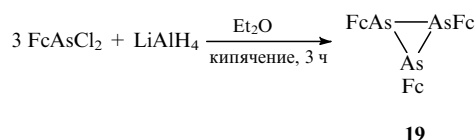
Для получения ферроценилтирана (**13**) из формилферроцена (**14**) и 2-метилтио-4,4-диметилэксазолина авторы работ^{13,14} предлагают схему, включающую литирование метильной группы при атоме серы, взаимодействие альдегида **14** с литийпроизводным **15**, превращение продукта взаимодействия в спироесоединение **16**, перегруппировку последнего в новое производное оксазолина **17** и его расщепление в тиран **13**.



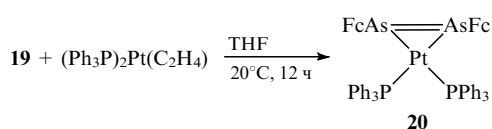
Немецкие исследователи¹⁵ синтезировали необычные гетероциклические соединения, содержащие ферроценильные радикалы. Так, в результате реакции FcPCl_2 , FcPH_2 и $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ в присутствии диазабициклоундецена (DBU) была получена с количественным выходом (диферроценил-дифосфен)бис(трифенилфосфин)платина(0) (**18**).



При восстановлении FcAsCl_2 алюмогидридом лития в кипящем эфире с выходом 66% синтезирован триферроценилтриарсиран (**19**).¹⁵

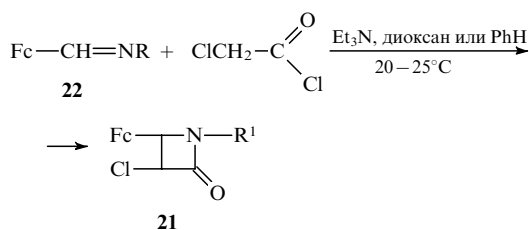


Последний был введен в реакцию с $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ при комнатной температуре, что привело к соединению **20** (выход 68%).



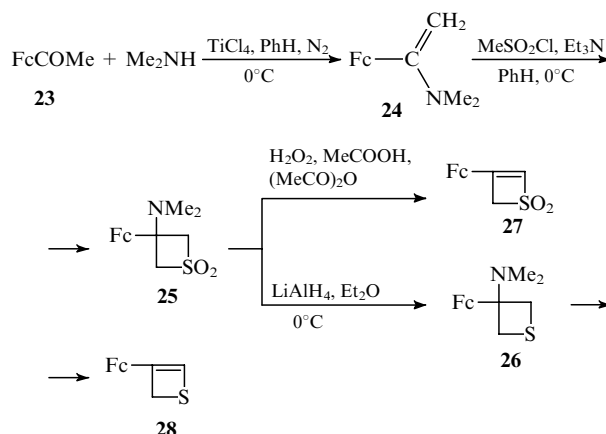
III. Соединения, содержащие четырехчленные гетероциклы

Большое число производных 4-ферроценилазетидин-2-она (**21**) синтезировано в результате присоединения хлоркетена (генерируемого из хлорангидрида хлоруксусной кислоты) к ферроценилметилендимином **22**.^{16–20} Реакции проводили в диоксане при 20–25°C, продолжительность (от нескольких часов до нескольких суток) зависела от строения исходного имина **22**. Продукты реакций и их выходы приведены в табл. 1.

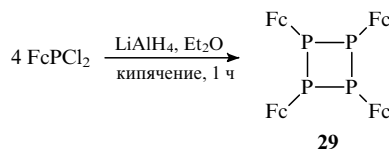


В литературе отсутствуют сведения о производных ферроцена, содержащих четырехчленные гетероциклические ядра с атомами кислорода в цикле.

Ряд производных 3-ферроценилтиета синтезирован на основе ацетилферроцена (**23**).²¹ Так, его обработка диметиламином в присутствии TiCl_4 приводит к α -диметиламинovinилферроцену (**24**, выход 89%), который под действием метансульфохлорида в присутствии триэтиламина дает циклический сульфон **25** (выход 46%). Последний может быть восстановлен до тиеана **26** (выход 78%), а также дезаминирован под действием H_2O_2 в кислой среде в диоксид 3-ферроценил-2Н-тиета (**27**, выход 34%). Соединение **26** в две стадии превращено в 3-ферроценилтиет (**28**, выход 36%).²¹

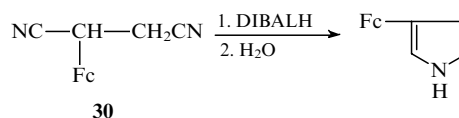


При нагревании ферроценилдихлорфосфина с алюмогидридом лития в эфире с выходом 11% образуется тетраферроценилтетрафосфетан (**29**).¹⁵

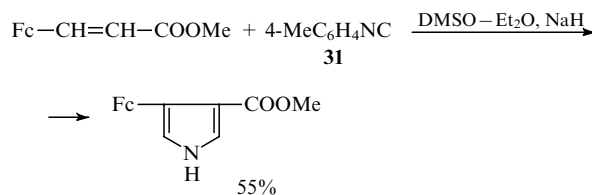


IV. Соединения, содержащие пятичленные гетероциклы

3-Ферроценилпиррол образуется с выходом 21% при восстановлении динитрила 2-ферроценилантарной кислоты (**30**) диизобутиллаюминийгидридом (DIBALH) с последующим гидролизом.²²



В присутствии гидрида натрия метиловый эфир 3-ферроценилакриловой кислоты реагирует с изонитрилом **31**, давая 3-ферроценил-4-метоксикарбонилпиррол.²³



Циклоконденсация оксимов ацилферроценов **32** с ацетиленом под действием щелочи приводит к производным пиррола **33**.²⁴ Отмечено, что при проведении реакции в микроволновой печи выходы продуктов реакции значительно повышаются.

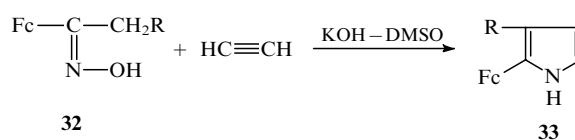
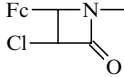
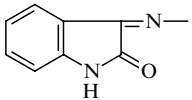
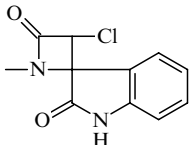
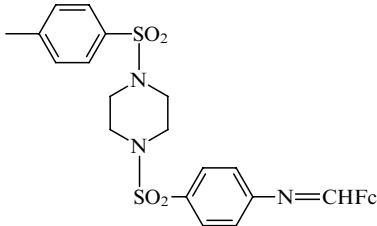
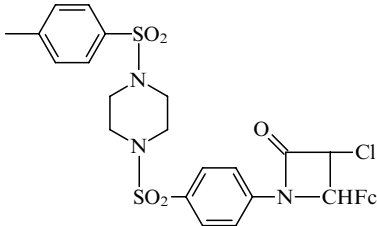
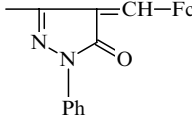
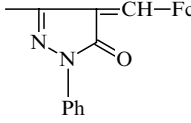
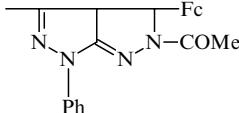
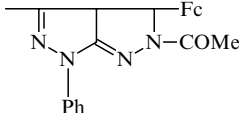
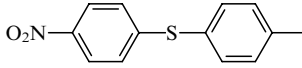
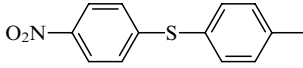
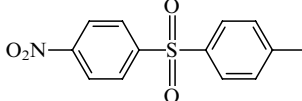
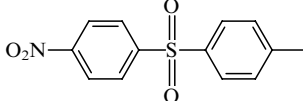
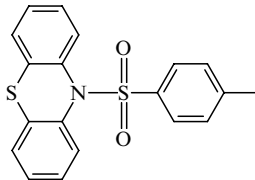
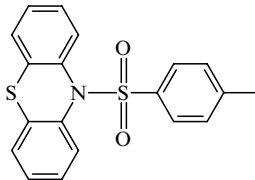
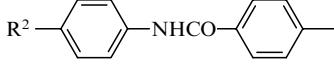
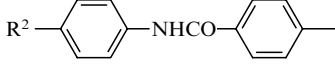
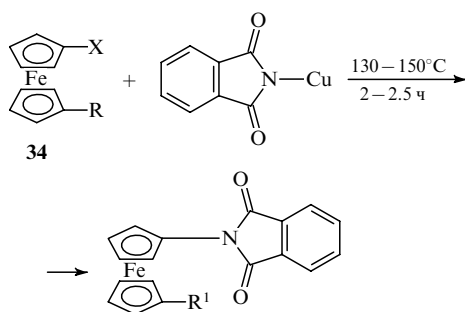


Таблица 1. Исходные имины **22** и производные 4-ферроценилазетидин-2-она **21**.

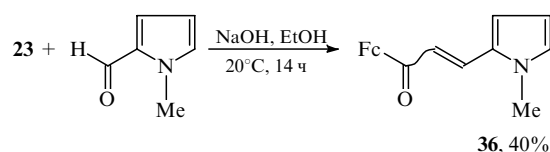
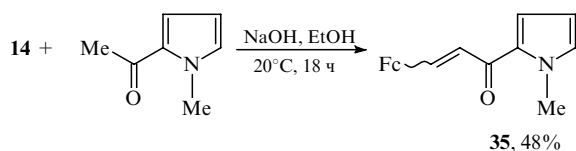
R	R ¹	Выход 21 , %	Ссылки
2-Py	2-Py	12	16
FcCH=N—		10	16
H ₂ NCONH—	H ₂ NCONH—	22	16
H ₂ NCSNH—	H ₂ NCSNH—	18	16
		14	16
		15	16
		50	17
		70	17
		32	18
		100	18
		40	19
 (R ² = H, Cl)	 (R ² = H, Cl)	70	20

Соединения ряда ферроцена, содержащие остаток фталимида, синтезированы нагреванием галогенпроизводных **34** с фталимидом меди.^{25–27}

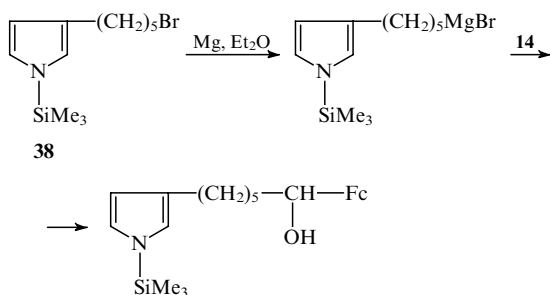


X	R	R'	Выход, %
Br			37
Cl	Ph	Ph	49
Br	Br	H	8.5
Br	Br		47
I	H	H	73
I	I		35

В присутствии спиртового раствора NaOH альдегид **14** конденсируется с 1-метил-2-ацетилпирролом, а кетон **23** — с 1-метил-2-формилпирролом с образованием соответствующих халконов **35** и **36**.²⁸



Из бромида **38** и FcCHO (**14**) синтезирован спирт **37**.²⁹

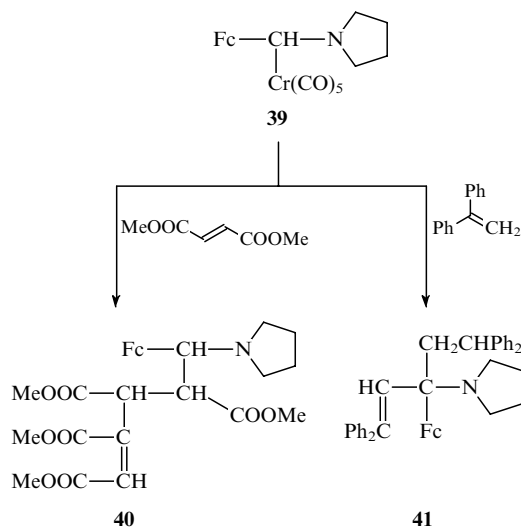


37

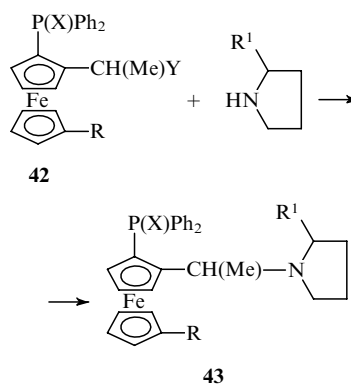
Описано получение *N*-(2-ферроценилэтил)пиррола из тозилата 2-гидроксиэтилферроцена и пирролида калия.³⁰

Для синтеза *N*-ферроценилметилпирролидина предлагается два способа: взаимодействие триметилферроценилметиламмоний иодида с пирролидином в присутствии водного едкого натра^{31,32} и конденсация ферроцена с формальдегидом и пирролидином (выход 50%).³³

Необычные соединения были получены в результате реакций комплекса **39** с непредельными соединениями.³⁴ При взаимодействии с эфиром fumarовой кислоты образуется тетраэфир **40** (растворитель — пиридин, кипячение в течение 2.5 ч, выход 44%), а с 1,1-дифенилэтиленом — производное **41** (инертная атмосфера, в темноте, при нагревании до 136°C в течение 3.5 ч, выход 7%).

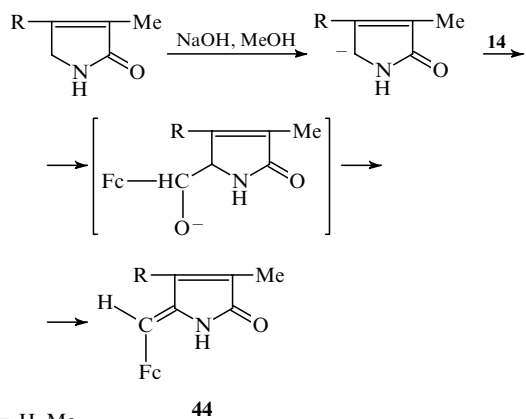


В соединениях **42** группа Y замещается при действии пирролидина или его производных (кипячение в метаноле в течение 5–8 ч или выдерживание в ацетонитриле при 20°C в течение 12 ч); выходы продуктов **43** составляют 55–88%.^{35,36}



X	Y	R	R'
O	NMe ₂	H	H
—	OAc	H	CH ₂ NMe ₂
—	OAc	H	Me
—	OAc	PPh ₂	H
—	OAc	H	H

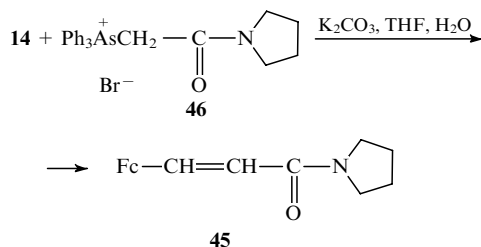
В реакции 3,4-диметилпирролин-2-она с FcCHO образуется продукт кинетически контролируемого присоединения **44**, причем почти исключительно в виде *Z*-изомера.³⁷



Если в реакцию с альдегидом **14** ввести 3-метилпирролин-2-он, то продукт **44** (R = H) образуется в виде смеси *Z*- и *E*-изомеров в отношении 1 : 1 (см.³⁸).

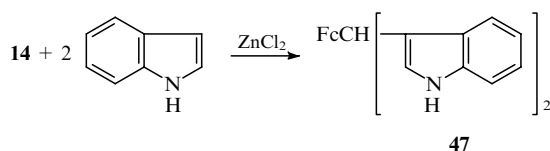
При получении амида **45** реакцию FcCHO с солью арсония **46** проводили в присутствии поташа в водном ТГФ.³⁹

В присутствии ZnCl₂ альдегид **14** реагирует с двумя

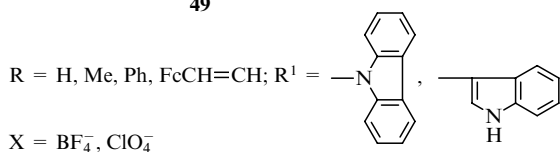
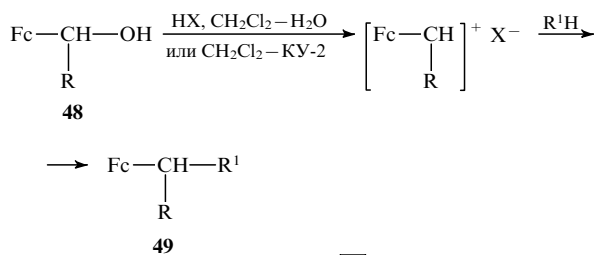


молекулами индола, давая производное ферроцена **47**.⁴⁰

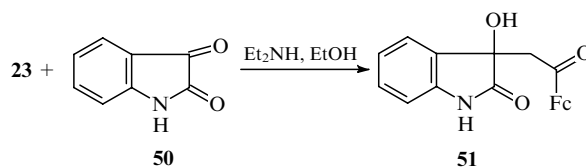
При обработке ферроценилкарбинолов **48** сильными



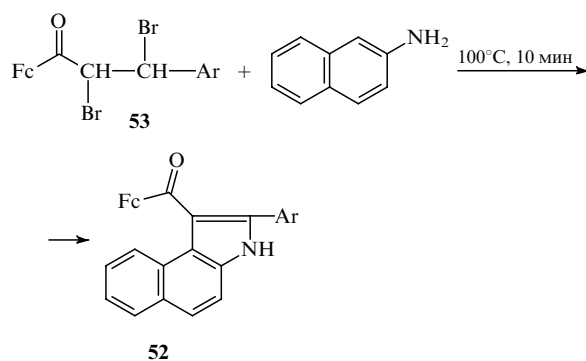
кислотами образуются α-карбокатионы, обладающие высокой реакционной способностью. Однако при использовании сильных кислот реакция осложняется окислительно-восстановительными процессами, обусловленными наличием в субстратах ферроценового фрагмента. С целью подавления этих процессов реакцию проводят в двухфазной системе CH₂Cl₂–H₂O, а также используют вместо сильных кислот катионит КУ-2 (см.^{41–45}). Катионы [Fc–CHR]⁺ легко реагируют с азотистыми гетероциклами, давая с выходами 60–80% производные ферроцена **49**.



В результате кипячения спиртового раствора FcCOMe (**23**) и изатина (**50**) в присутствии диэтиламина в течение 1 ч и последующего стояния при комнатной температуре в течение нескольких суток с выходом 93% синтезировано соединение **51**.⁴⁶

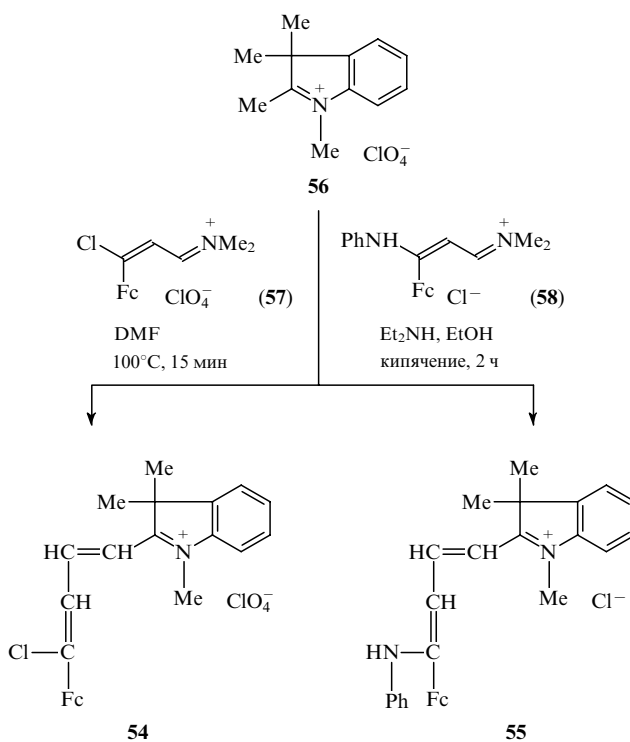


Производные нафтопиррола **52** получены с выходами 80–85% нагреванием дибромидов **53** с 2-аминонафталином.⁴⁷

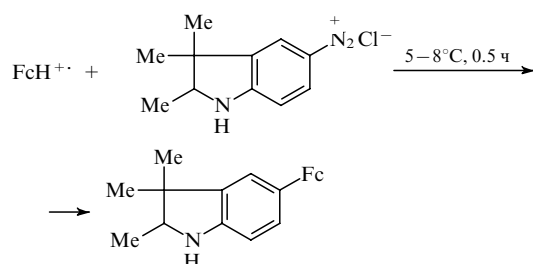


Ar = Ph, 4-ClC₆H₄, 3-O₂NC₆H₄, 4-O₂NC₆H₄

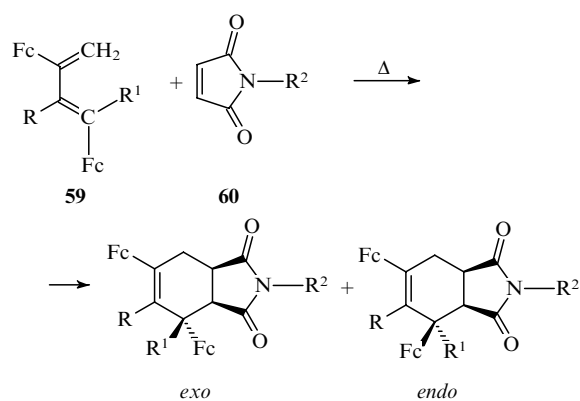
Красители **54** и **55**, содержащие ферроцильный радикал, образуются в результате конденсации перхлората **56** с солями иммония **57** и **58**.⁴⁸



Ферроцений-катион, возникающий при взаимодействии ферроцена с концентрированной серной кислотой, реагирует с диазотированным 5-амино-2,3,3-триметилиндолином, в результате чего с выходом 23% образуется 2,3,3-триметил-5-ферроценилиндоленин.⁴⁹

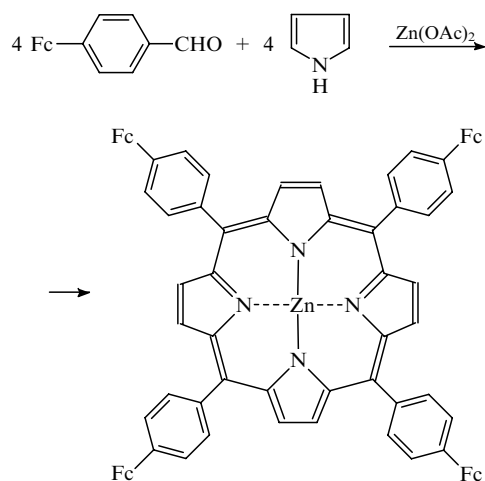


1,3-Диены **59**, содержащие ферроцильный заместитель, способны вступать в диеновый синтез с *N*-замещенными имидами малеиновой кислоты **60**.^{50, 51} Как правило, образуется смесь *эндо*- и *экзо*-изомеров, и только в случае диена **59** ($R = \text{Me}$, $R^1 = \text{H}$) получен исключительно *эндо*-изомер.

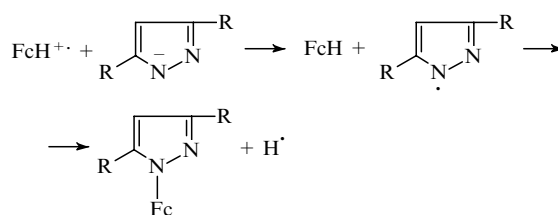


R	R ¹	R ²
H	H	Ph
H	H	PhCH ₂
Me	H	Ph
H	Me	Ph

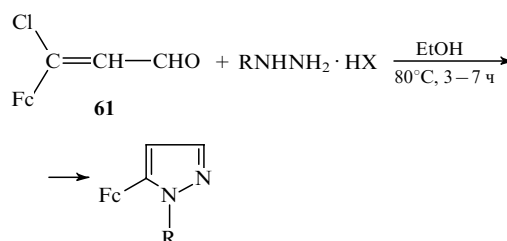
Авторы работы⁵² конденсацией 4-ферроценилбензальдегида с пирролом синтезировали *мезо*-тетракис(4-ферроценилфенил)порфирин.



Действием натриевых производных пиразола или 3,5-диметилпиразола на гексафторфосфат ферроцена осуществлено прямое гетарилирование ферроцена.⁵³ Синтезированы 1-ферроценилпиразол и 1-ферроценил-3,5-диметилпиразол. Предлагается следующая схема процесса:



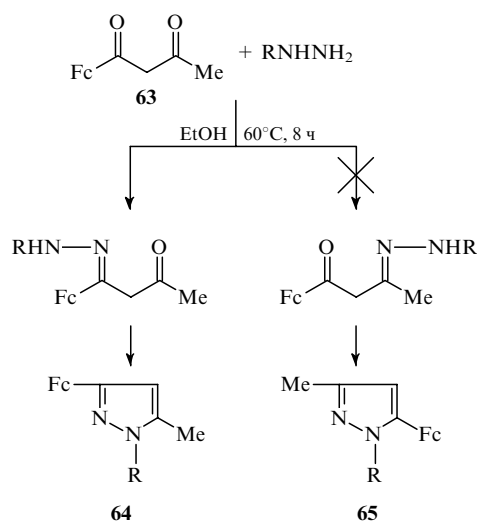
Удобными исходными соединениями для синтеза ферроценилзамещенных пиразолов являются 3-хлор-3-ферроценилакриловый альдегид (**61**) и 3-хлор-3-ферроценилакрилонитрил (**62**). Так, при конденсации альдегида **61** с гидразингидратом или гидрохлоридом фенилгидразина образуются соответственно 5-ферроценилпиразол и 1-фенил-5-ферроценилпиразол.⁵⁴



R	HX	Выход, %
H	H ₂ O	18
Ph	HCl	41

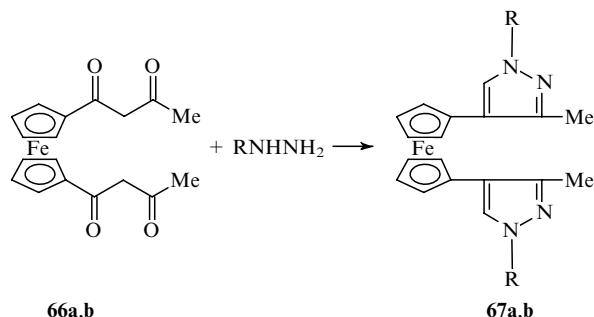
Если в реакцию с гидразингидратом вводится нитрил **62**, то продуктом является 3-амино-5-ферроценилпиразол (выход 68%).

Реакция ацетоацетилферроцена (**63**) с гидразином и его производными может приводить к образованию двух изомерных пиразолов **64** и **65**. Однако из реакционной смеси были выделены только изомеры **64** (см.⁵⁵). Авторы объясняют это меньшими пространственными затруднениями на стадии циклизации.



R	H	Me	Ph	2,4-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃	CONH ₂
Выход, %	81	30	70	21	90

Аналогичная картина наблюдается при конденсации тетракетона **66** с гидразином и его производными. Из трех возможных региоизомеров образуется лишь изомер **67**. Наряду с пространственными факторами не меньшую роль, по-видимому, играет устойчивость соответствующих промежуточных гидразонов.⁵⁵



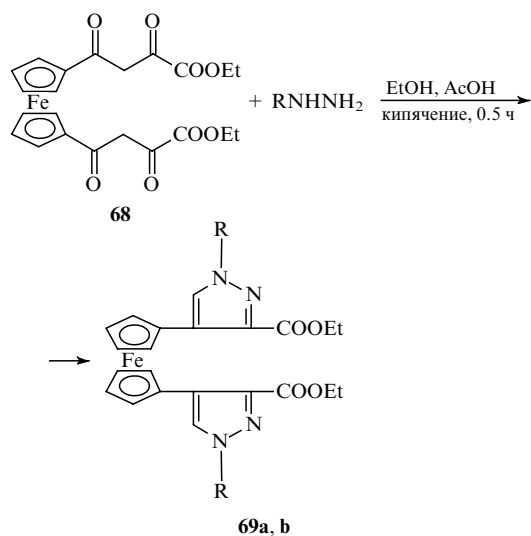
Соединение	R	Выход, %
a	H	60
b	CONH ₂	80

1-Бензоил-1'-(5-трифторметилпиразол-3-ил)ферроцен синтезирован конденсацией 1-бензоил-1'-(4,4,4-трифтор-3-кетобутаноил)ферроцена с гидразином.⁵⁶

Необычная методика получения 3-ферроценилпиразола описана в работе⁵⁷. На ацетилферроцен (**23**) действовали этилформиатом в присутствии этилата натрия в толуоле, после чего обрабатывали реакционную смесь сначала гидрохлоридом гидразина в воде, а затем гидразингидратом в метаноле. Выход 3-ферроценилпиразола достигал 61%.

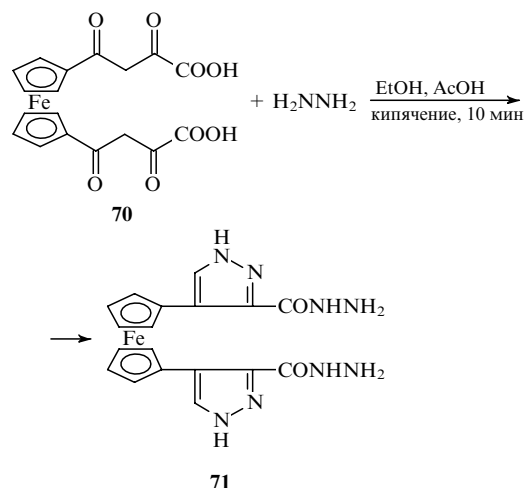
В качестве исходных соединений в синтезе ферроцензамещенных пиразолов успешно использовали α,γ -дикетокислоты ферроценового ряда и их эфиры. Так, в результате конденсации диэфира **68** с гидразином (в присутствии уксусной кислоты) или с фенилгидразином были получены соответствующие пиразолсодержащие диэфиры **69** (выходы **69a** и **69b** составляли 56 и 52% соответственно).⁵⁸

Там же показано, что при кратковременном кипячении

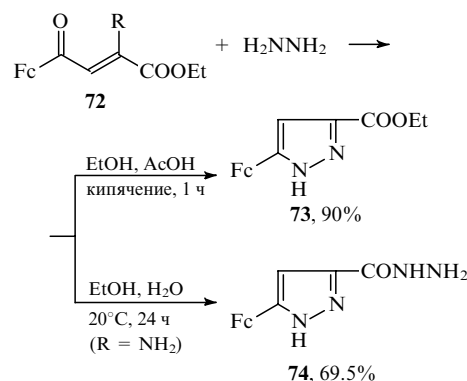


R = H (**a**), Ph (**b**)

дикарбоновой кислоты **70** с избытком гидразина с выходом 76.5% образуется дигидразид **71**.



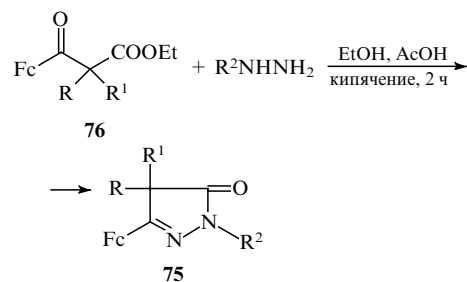
В зависимости от условий реакции из этиловых эфиров α -гидрокси- или α -аминозамещенных β -ферроценоилакриловых кислот (**72**) и гидразина могут быть получены либо 3-этоксикарбонил-5-ферроценилпиразол (**73**), либо гидразид 5-ферроценилпиразол-3-карбоновой кислоты (**74**).⁵⁹



R = NH₂, OH, NHMe, NHEt, NHPrⁱ, NHPh, NHC₆H₄Cl-*m*, NHC₆H₄OMe-*o*,

Интересно, что в результате реакции α -гидрокси- β -ферроценоилакриловой кислоты с семикарбазидом в присутствии ацетата натрия и бикарбоната натрия была получена 5-ферроценилпиразол-3-карбоновая кислота.⁵⁹ Следовательно, в этих условиях семикарбазид служит источником гидразина.

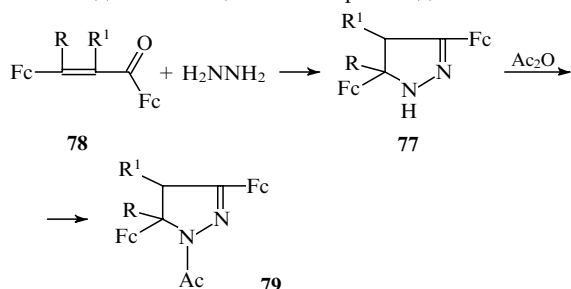
Производные ферроценилпиразолонов **75** образуются при взаимодействии эфиров кетокислот **76** с гидразином или фенилгидразином в присутствии уксусной кислоты.⁶⁰



R, R¹ = H, Me; R² = H, Ph

Наиболее общим методом синтеза ферроценилпиразолонов является реакция винилкетонов FcCR = CR¹ - COR² или FcCO - CH = CHR с гидразином или его производными. Как

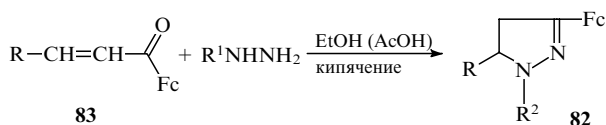
правило, ферроценилзамещенные пиразолины с атомом водорода при атоме N(1) неустойчивы, поэтому их превращают в *N*-ацетильные производные. Например, при обработке производных пиразолина **77**, полученных из винилкетонов **78** и гидразина, уксусным ангидридом с выходами 72–75% выделены *N*-ацетильные производные **79**.⁶¹



R, R¹ = H, Me

В ряде работ^{62–67} исследована реакция винилкетонов **80** с гидразином и его производными; получены производные пиразолина **81** (схема 1) с выходами 60–95%. При проведении реакции в присутствии уксусной кислоты продуктами были *N*-ацетильные производные. При R¹ = Ph реакцию проводили в присутствии пиперидина.

Производные пиразолина **82** с другим расположением заместителей синтезированы циклоконденсацией винилкетонов **83** с гидразином и его производными;^{47, 62, 64, 65} выходы составляли 60–95%.



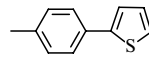
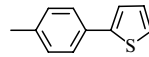
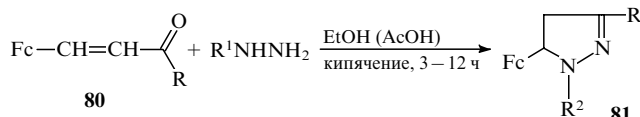
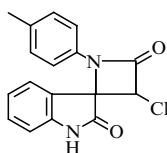
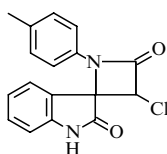
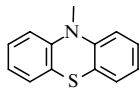
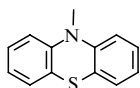
R	R ¹	R ²	Ссылки
Ph	H	Ac	62
C ₆ H ₄ OH-4	H	Ac	62
Ph	Ph	Ph	47, 62, 65
C ₆ H ₄ OH-4	Ph	Ph	62
(η ⁵ -C ₅ H ₄)Mn(CO) ₃	H	H	64
(η ⁵ -C ₅ H ₄)Mn(CO) ₃	Ph	Ph	64
C ₆ H ₄ OMe-4	H	H	65
C ₆ H ₄ Br-4	H	H	65
C ₆ H ₄ Br-4	Ph	Ph	65
Ph	Fc	Fc	65
Ph	H	H	65
Ph	H	Ac	47
C ₆ H ₄ Cl-4	H	Ac	47
C ₆ H ₄ NO ₂ -3	H	Ac	47
C ₆ H ₄ NO ₂ -4	H	Ac	47
C ₆ H ₄ Me-4	H	Ac	47
C ₆ H ₄ Fc-4	H	Ac	47
	H	Ac	47
C ₆ H ₄ Cl-4	Ph	Ph	47
C ₆ H ₄ NO ₂ -3	Ph	Ph	47
C ₆ H ₄ NO ₂ -4	Ph	Ph	47
C ₆ H ₄ Me-4	Ph	Ph	47
C ₆ H ₄ Fc-4	Ph	Ph	47
	Ph	Ph	47

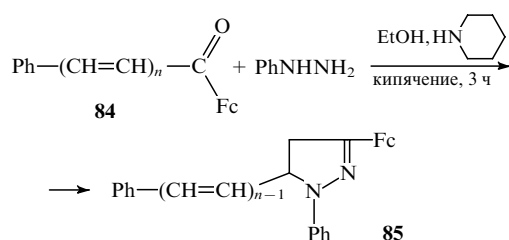
Схема 1



R	R ¹	R ²	Ссылки
Me	H	Ac	62
Me	Ph	Ph	62
Et	H	Ac	62
Et	Ph	Ph	62
Ph	H	Ac	62
Ph	H	H	65
Ph	Ph	Ph	62, 65
C ₆ H ₄ Et-4	H	Ac	62
C ₆ H ₄ Et-4	Ph	Ph	62
Ph	SO ₂ Ph	SO ₂ Ph	63
C ₆ H ₄ Ph-4	SO ₂ Ph	SO ₂ Ph	63
C ₆ H ₄ Br-4	SO ₂ Ph	SO ₂ Ph	63
C ₆ H ₄ Cl-4	SO ₂ Ph	SO ₂ Ph	63
C ₆ H ₄ OMe-4	SO ₂ Ph	SO ₂ Ph	63
C ₆ H ₄ Me-4	SO ₂ Ph	SO ₂ Ph	63
C ₆ H ₄ Et-4	SO ₂ Ph	SO ₂ Ph	63
Ph	SO ₂ C ₆ H ₄ NHAc-4	SO ₂ C ₆ H ₄ NHAc-4	63
C ₆ H ₄ Ph-4	SO ₂ C ₆ H ₄ NHAc-4	SO ₂ C ₆ H ₄ NHAc-4	63
C ₆ H ₄ Br-4	SO ₂ C ₆ H ₄ NHAc-4	SO ₂ C ₆ H ₄ NHAc-4	63
C ₆ H ₄ Cl-4	SO ₂ C ₆ H ₄ NHAc-4	SO ₂ C ₆ H ₄ NHAc-4	63
C ₆ H ₄ OMe-4	SO ₂ C ₆ H ₄ NHAc-4	SO ₂ C ₆ H ₄ NHAc-4	63
C ₆ H ₄ Me-4	SO ₂ C ₆ H ₄ NHAc-4	SO ₂ C ₆ H ₄ NHAc-4	63
C ₆ H ₄ Et-4	SO ₂ C ₆ H ₄ NHAc-4	SO ₂ C ₆ H ₄ NHAc-4	63
(η ⁵ -C ₅ H ₄)Mn(CO) ₃	H	H	64
Fc	H	H	64, 65
Fc	Ph	Ph	64, 65
(η ⁵ -C ₅ H ₄)Mn(CO) ₃	Ph	H	64
C ₆ H ₄ OMe-4	H	H	65
C ₆ H ₄ OMe-4	Ph	Ph	65
C ₆ H ₄ Br-4	Ph	Ph	65
Ph	Fc	Fc	65

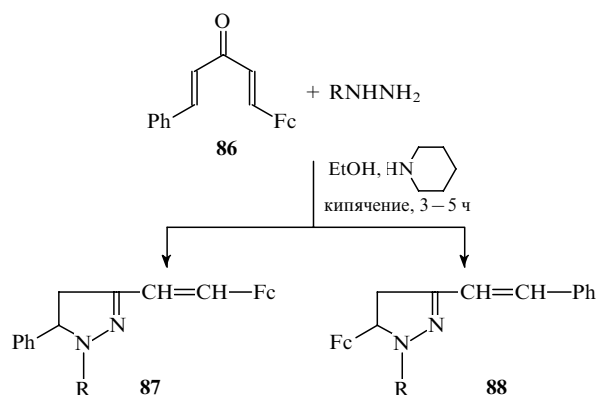


Довольно подробно изучено поведение полиеновых кетон в реакции с гидразином и его производными. Кетоны **84**, содержащие две или три сопряженные двойные связи, региоспецифично реагируют с фенилгидразином в присутствии пиперидина, давая производные пиразолина **85** с выходами 86–91%.⁶⁸



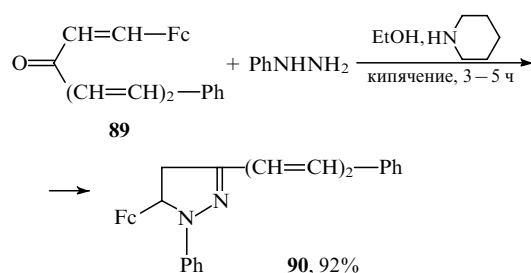
$n = 2, 3$

Присоединение RNHNH_2 ($\text{R} = \text{H}, \text{Ph}$) к производному дивинилкетона **86** приводит к смеси изомерных пиразолонов **87** и **88**.⁶⁸ Отмечена региоселективность реакции в пользу образования **88**, что объясняется большей электронодонорной способностью ферроцильного заместителя по сравнению с фенильным.

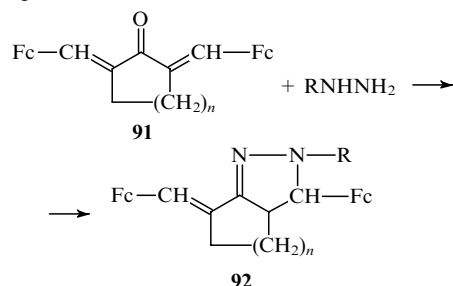


$\text{R} = \text{H}, \text{Ph}$

В случае кетона **89** присоединение гидразина происходит региоспецифично,⁶⁸ при этом образуется пиразолин **90**. Видимо, здесь кроме электронных факторов, отмеченных выше, играет роль сближенность карбонильной группы и Fc -фрагмента.

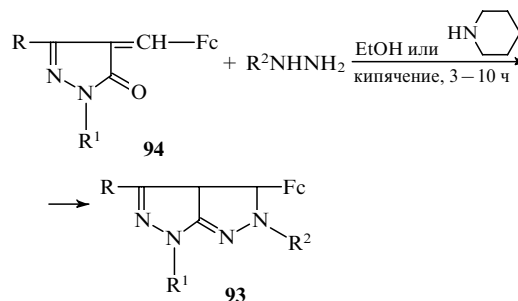


Ферроцилметилидензамещенные циклические кетоны **91** при конденсации с гидразином или его производными превращаются в бициклические соединения **92**.



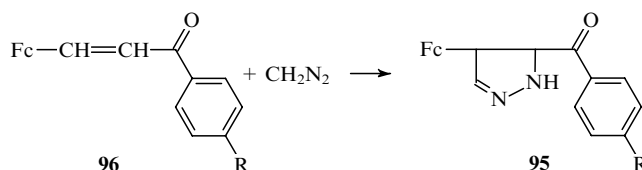
$\text{R} = \text{H}, 2,4-(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3; n = 1, 2$

Производные ферроцена **93** с двумя конденсированными пиразолиновыми кольцами синтезированы взаимодействием ферроцилметилиденпиразолонов **94** с гидразином или фенилгидразином (в присутствии пиперидина) в спирте (10 ч) или диоксане (3 ч), выходы продуктов составляют 50–70% (см.^{17, 69}).



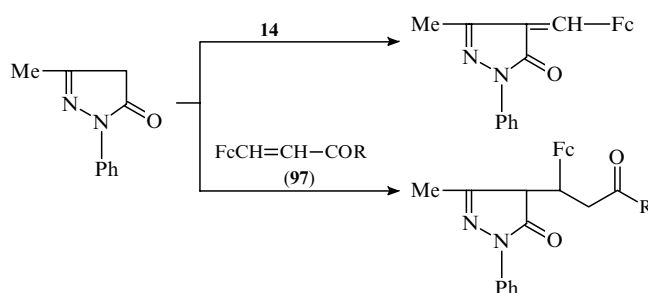
R	R ¹	R ²
Me	Ph	H
Me	2,4-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃	H
Me	Ph	Ph
Me	2,4-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃	Ph
FcCH=N-	Ph	Ph

Ряд производных пиразолина **95** синтезирован реакцией циклоприсоединения винилкетонов **96** к диазометану.⁶³



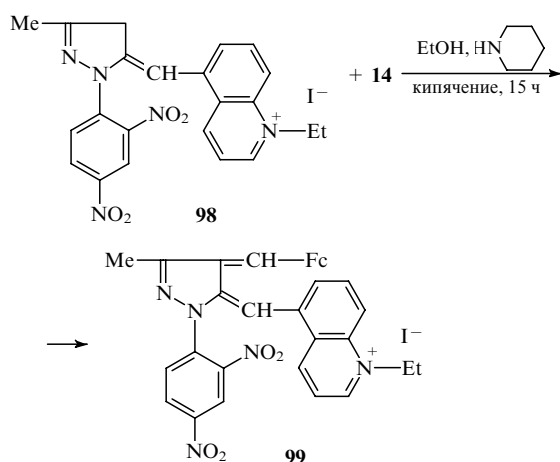
$\text{R} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{Me}, \text{Et}, \text{OMe}, \text{Ph}$.

Описаны два способа синтеза производных пиразолона, содержащих ферроцильный радикал в боковой цепи: конденсацией формилферроцена (**14**) с 3-метил-1-фенилпиразол-5-оном или присоединением последнего к двойной связи винилкетонов **97** (см.⁶⁹).

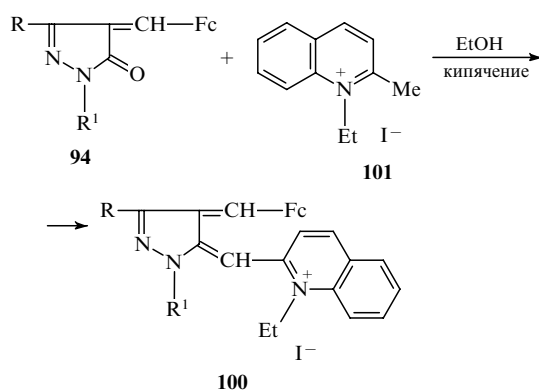


$\text{R} = 4-\text{MeC}_6\text{H}_4, 4-\text{ClC}_6\text{H}_4, 4-\text{BrC}_6\text{H}_4, 4-\text{MeOC}_6\text{H}_4, 4-\text{PhC}_6\text{H}_4$.

При нагревании альдегида **14** с солью **98** в спирте в присутствии пиперидина с выходом 50% образуется монометинцианин **99**.⁷⁰



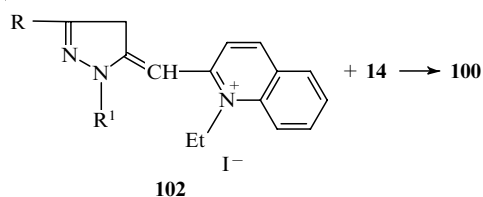
Цианиновые красители **100** синтезированы конденсацией производных пиразолона **94** с иодидом 2-метил-1-этилхинолина (**101**) в присутствии пиперидина.^{17, 69}



R = Me, R¹ = Ph, 2,4-(O₂N)₂C₆H₃; R = FcCH=N-, R¹ = Ph.

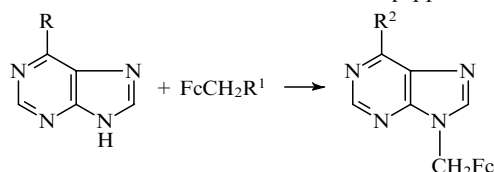
Таким же способом был получен аналог соли **100** (R = Me, R¹ = Ph) с пиридиновым ядром вместо хинолинового.⁶⁹

Соединения **100** образуются также в результате конденсации солей **102** с FcCHO.⁶⁹



R = Me; R¹ = Ph, 2,4-(O₂N)₂C₆H₃

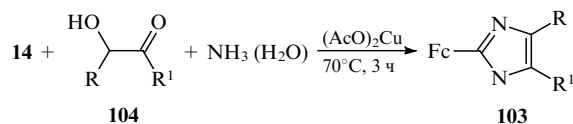
Ферроценилметильный радикал может быть введен в положение 9 пуринового ядра двумя способами: алкилированием 6-X-пуринов (X = NH₂, Cl) ферроценилметилтриметиламмоний иодидом или аминометилферроценом.⁷¹



R	R ¹	R ²	Условия	Выход, %
NH ₂	N ⁺ Me ₃ I ⁻	NH ₂	H ₂ O, кипячение, 6 ч	47
Cl	NH ₂	NHCH ₂ Fc	MeOCH ₂ CH ₂ OH, кипячение, 3 ч	21

N-Ферроценилимидазол синтезирован обработкой Na-производного имидазола гексафторфосфатом ферроцена.⁵³

2-Ферроценилимидазол и его производные **103** образуются с выходами 15–50% в результате конденсации FcCHO (**14**) с α-гидроксикарбонильными соединениями **104** и аммиаком в присутствии ацетата меди.⁷²

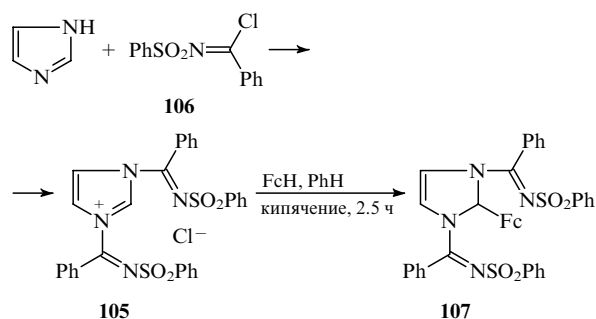


R = H; R¹ = H, Me, Ph;

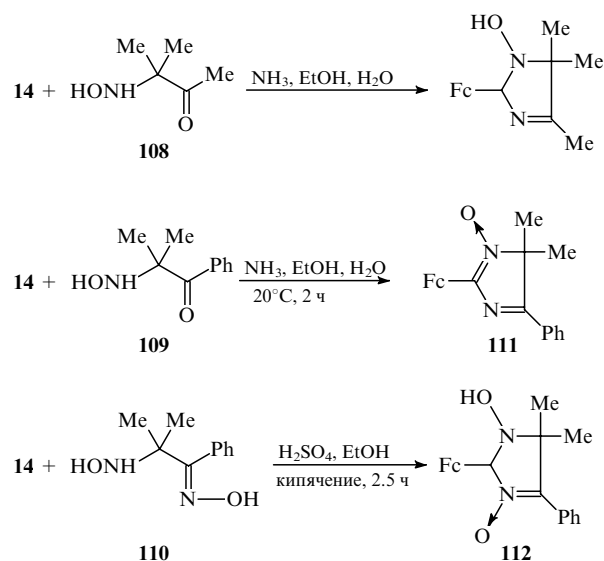
R = Me; R¹ = Me, Ph;

R = R¹ = Ph; R + R¹ = -(CH₂)₄-

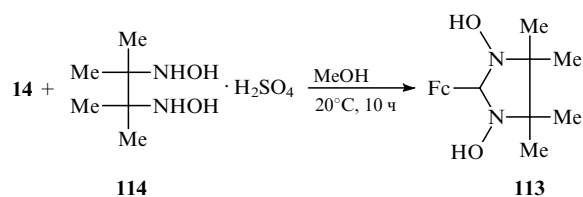
Соль **105**, получающаяся из имидазола и фенилсульфонилбензимидазоилхлорида (**106**), при нагревании в бензоле с ферроценом превращается в 1,3-бис(фенилсульфонилбензимидазоил)-2-ферроценилимидазолин (**107**).⁷³



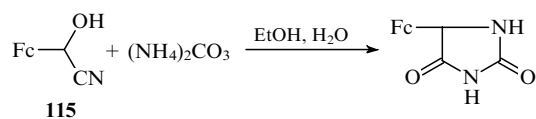
На селективность реакции FcCHO с производными гидроксиламина **108**–**110** влияет природа заместителя при кетогруппе.⁷⁴ из метилкетона **108** образуется 1-гидрокси-2-ферроценил-4,5,5-триметилимидазолин (реакцию проводили при 0°C в течение 0.5 ч с последующим выдерживанием 0.5 ч при 20°C; выход 30%); из фенилкетона **109** и оксима **110** получены N-оксиды **111** и **112** (выходы 25 и 60% соответственно). Предполагается, что соединение **111** образуется в результате быстрого окисления в растворе промежуточного гидроксимидазолина.⁷⁴



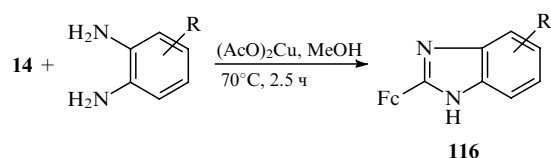
В качестве исходного для синтеза 1,3-дигидрокси-2-ферроценил-4,4,5,5-тетраметилимидазолина (**113**) использовали соль **114**.⁷⁵



5-Ферроценилгидантоин получен с выходом 85% из циангидрина **115** и карбоната аммония в водном спирте (реакцию проводили при 50°C в течение 2 ч с последующим выдерживанием при 20°C в течение 2 сут).⁷⁶

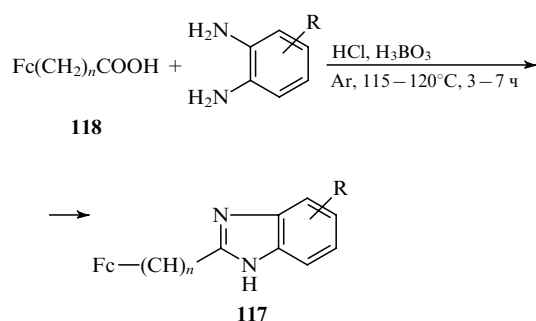


Конденсацией FcCHO (**14**) с замещенными 1,2-диаминобензолами в присутствии ацетата меди немецкие исследователи⁷² синтезировали серию производных 2-ферроценилбензимидазола **116** (выходы — 70–90%).



R = H, 4-Me, 5-Me, 5,6-Me₂, 4-Cl, 5-Cl, 5-Br, 4-NO₂, 5-NO₂, 5-CN, 5-OMe, 5-NH₂, 4,5-(–CH=CH–CH=CH–)

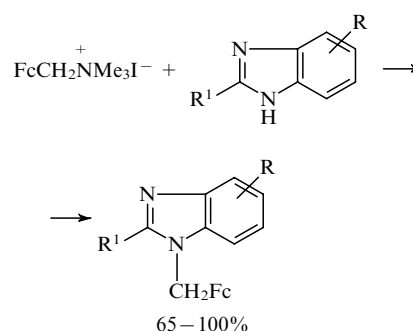
Производные бензимидазола **117**, содержащие ферроценильный радикал, непосредственно связанный с гетероциклом или отделенный от него цепочкой из 1–5 атомов углерода, образуются с выходами 45–98% в результате нагревания ферроценилкарбоновых кислот (**118**) с замещенными 1,2-диаминобензолами в атмосфере аргона в присутствии соляной и борной кислот.⁷²



R = H ($n = 1–5$), 4-Me ($n = 0, 1$), 5-Me ($n = 1$), 5,6-Me₂ ($n = 1$), 4-Cl ($n = 1$), 5-Cl ($n = 1$), 5-OMe ($n = 1$), 4,5-(–CH=CH–CH=CH–) ($n = 1$)

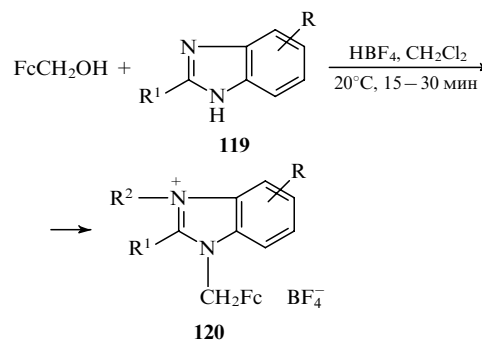
В сходных условиях из кислот **118** ($n = 0, 1$) и 1-амино-2-метиламинобензола получены аналоги **117**, метилированные по атому N(1), а из кислоты **118** ($n = 1$) и 1-амино-2-фениламинобензола — *N*-фенилированный аналог **117**.⁷² Выходы соединений **117** — 54–81%.

При действии ферроценилметилтриметиламмоний-иодида на бензимидазолы имеет место ферроценилметилирование атома N(1).^{77, 78}



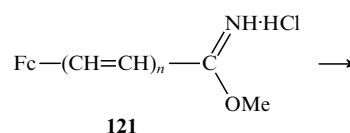
R = H: R¹ = H, Me, Ph;
R = 5-NO₂: R¹ = H, Me

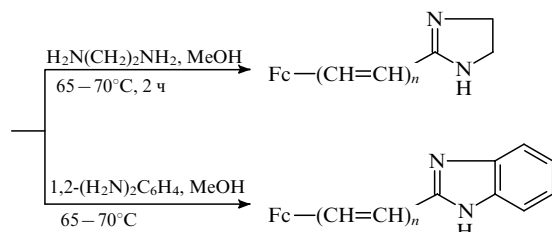
Заместитель FcCH₂ можно также ввести к атомам азота производных бензимидазола **119** реакцией с гидроксиметилферроценом в присутствии борфтористоводородной кислоты. В зависимости от соотношения FcCH₂OH : **119** : HBF₄ подвергаются алкилированию один или оба атома азота гетероцикла. Моноалкилированные продукты **120** (R² = H) получаются при отношении 1:1:2, а диалкилированные продукты **120** (R² = FcCH₂) — при отношении 2:1:2.⁷⁸



R	R ¹	R ²	Выход, %
H	Me	H	55
H	Me	FcCH ₂	68
6-NO ₂	H	H	71
6-NO ₂	Me	H	75
6-NO ₂	H	FcCH ₂	65
6-NO ₂	Me	FcCH ₂	62

С высокими выходами (80–93%) образуются ферроцен-содержащие имидазолины и бензимидазолы при конденсации гидроксидов иминоэфиров (**121**) с этилендиамином или 1,2-диаминобензолом.^{79, 80}

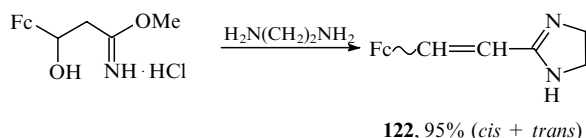




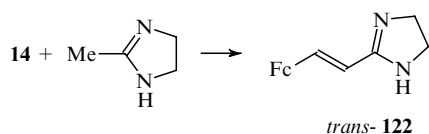
$n = 0, 1$

Конфигурация этиленового фрагмента в продуктах та же, что и в исходном иминоэфире **121** ($n = 1$).^{81, 82}

В результате реакции этилендиамин с гидрохлоридом иминоэфира 3-гидрокси-3-ферроценилпропионовой кислоты образуется 1-ферроценил-2-(имидазолил-2)этилен (**122**) в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров.⁸²

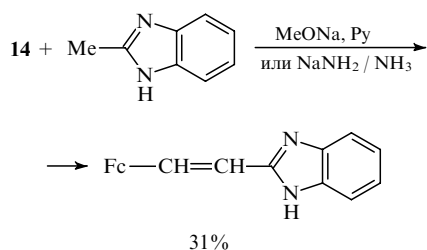


Стереоселективным способом получения *транс*-изомера имидазолина **122** является конденсация альдегида **14** с 2-метилимидазолином.⁸²⁻⁸⁴

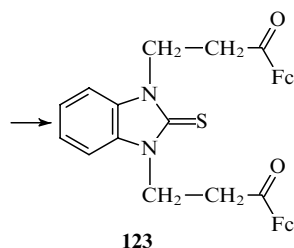
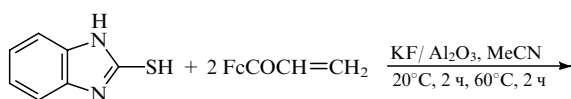


Условия	Выход 122 , %
RONa, ROH (R = Me, Et)	54
KV-2, PhH	32

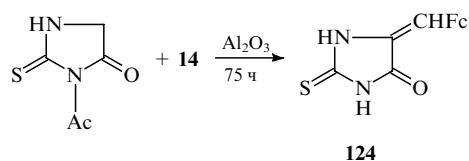
Аналогично из 2-метилбензимидазола получен 1-ферроценил-2-(бензимидазолил-2)этилен.^{83, 84}



2-Меркаптобензимидазол в тионной форме реагирует с двумя молекулами ферроценилвинилкетона в присутствии фторида калия, давая аддукт **123** с выходом 94%.⁸⁵

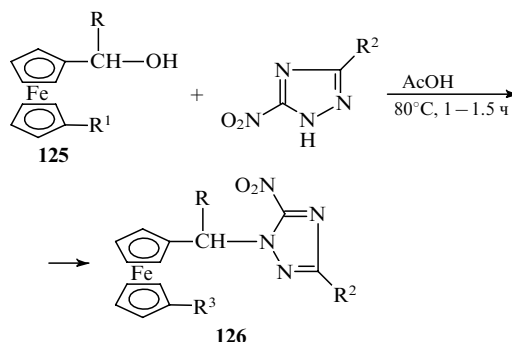


При реакции 3-ацетил-2-тиогидантоина с FcCHO на оксиде алюминия наряду с ферроценилметилированием происходит деацетилирование; продуктом реакции является соединение **124** (выход 75%).⁸⁶



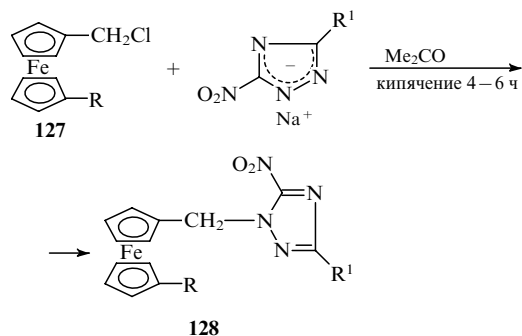
Описан синтез 5-меркапто-2-ферроценил-4-фенил-1,2,4-триазиолина конденсацией фенилизотиоцианата с гидразидом ферроценкарбоновой кислоты.⁸⁷

Ферроценкарбинолы **125** в присутствии уксусной кислоты региоспецифично реагируют с 5-нитро- и 3,5-динитро-1,2,4-триазолами с образованием продуктов алкилирования по атому N(1).⁸⁸ При этом могут быть получены производные ферроцена **126** с гетарилсодержащими заместителями в обоих кольцах.



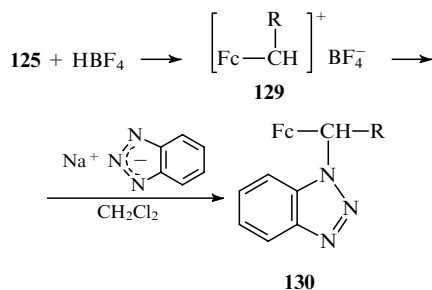
R	R ¹	R ²	R ³	Выход, %
H	H	H	H	42
Me	H	H	H	57
Ph	H	H	H	18
H	H	NO ₂	H	12
Me	H	NO ₂	H	14
H	CH ₂ OH	H		60
Me	CH(Me)OH	H		53
Me	CH(Me)OH	NO ₂		14

Алкилирование Na-производных 5-нитро- и 3,5-динитро-1,2,4-триазолов хлорметил- и 1,1'-ди(хлорметил)ферроценами (**127**) также происходит региоспецифично по атому N(1). Выходы продуктов **128** составляют 50–80%.^{89,90}



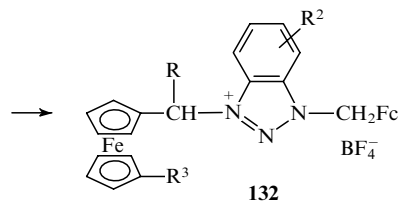
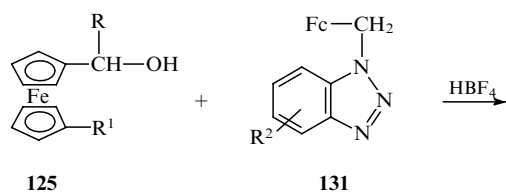
R	R ¹	R ²
H	H	H
H	NO ₂	H
CH ₂ Cl	H	
CH ₂ Cl	NO ₂	

Реакция Na-производного бензотриазола с солями **129**, образующимися из ферроценилкарбинолов **125** и HBF₄, приводит к *N*-замещенным бензотриазолам **130** с выходами 54–96%.⁴³ По мнению авторов, реакция протекает через стадию одноэлектронного окисления аниона бензотриазола.

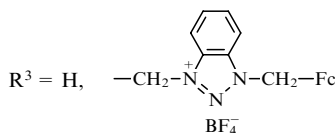


R	H	Me	Ph	FcCH=CH	Fc	
Время реакции, ч	0.25	1.25	1.75	20	0.5	0.5

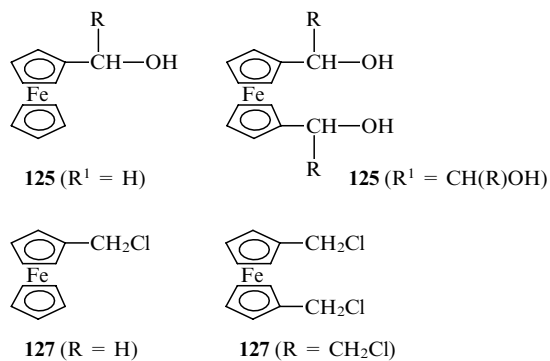
Алкилирование замещенных бензотриазолов **131** под действием ферроценилкарбинолов **125** в 48%-ной водной HBF₄ в течение 3–5 мин приводит к солям **132** с выходами 92–96%.⁹¹



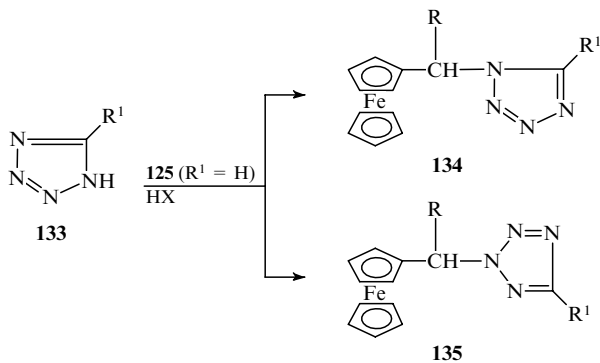
R = H, Me; R¹ = H, CH₂OH; R² = H, Me, Br, NO₂;



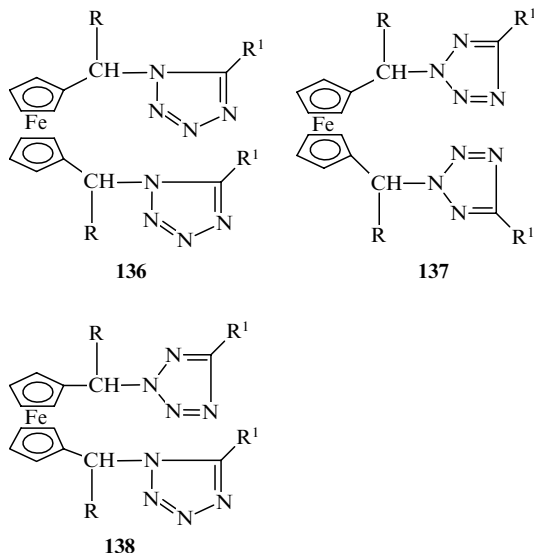
В работах^{88,92} исследовано алкилирование тетразола и его производных **133** различными катионоидными ферроцен-содержащими реагентами. В качестве таковых использовали спирты ферроценового ряда **125**, которые в кислой среде легко генерируют α-ферроценилкарбокатионы, а также α-галогензамещенные алкилферроцены **127**. При этом электрофильные функциональные группы содержались как в одном, так и в обоих кольцах ферроценовой системы.



При действии этих реагентов на тетразол (или 5-R¹-тетразол) **133** или его Na-производное получались продукты алкилирования по атому N(1) (соединение **134**) или N(2) тетразольного ядра (**135**).

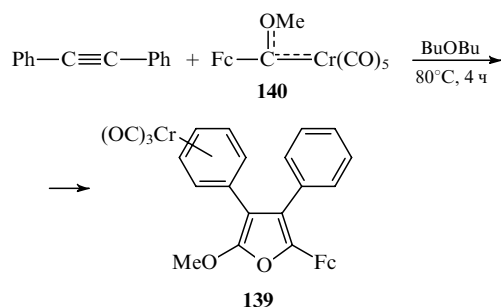


Обнаружено, что тетразол и его алкилпроизводные ($R^1 = H, Alk$) алкилируются неселективно, в результате образуется смесь региоизомеров (**134**, **135** и **136–138**). Введение в тетразольное ядро электроноакцепторных или ароматических заместителей ($R^1 = Ar, NO_2$) способствует замещению атому по N(2). В случае 5-нитротетразола получают только N(2)-алкилированные производные (**135** и **137**).

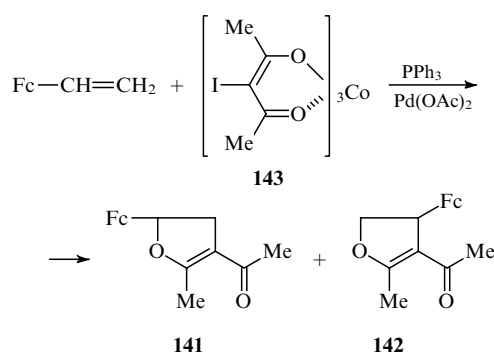


Изучено⁹³ влияние кислотности среды на селективность алкилирования тетразола спиртами **125**. Найдено, что в более кислой среде преобладает алкилирование по атому N(1).

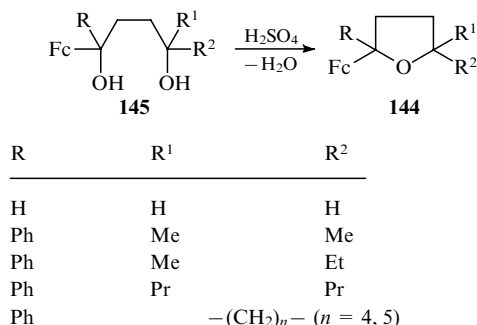
Ферроцильное производное фурана **139** получено с выходом 45% при нагревании смеси дифенилацетилена с пентакарбонил[ферроцил(метокси)карбен]хромом(0) (**140**) в дибутиловом эфире.⁹⁴



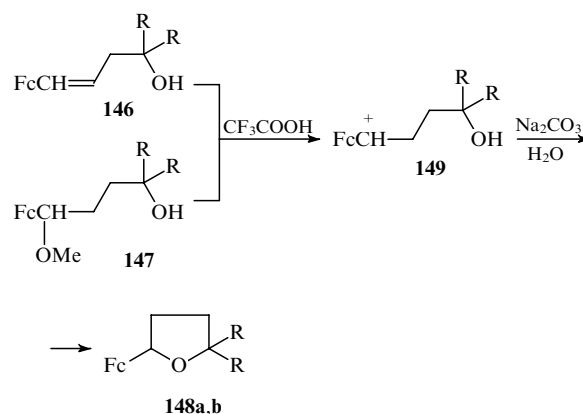
Смесь двух производных дигидрофурана **141** и **142** образуется в результате реакции винилферроцена с трис(3-иодпентан-2,4-дионато)кобальтом (**143**) в присутствии ацетата палладия и трифенилфосфина.⁹⁵



2-Ферроцилтетрагидрофуран и его производные **144** синтезированы с выходами 90–95% дегидроциклизацией соответствующих 1,4-диолей (**145**) под действием серной кислоты или нагреванием в вакууме.^{96,97}

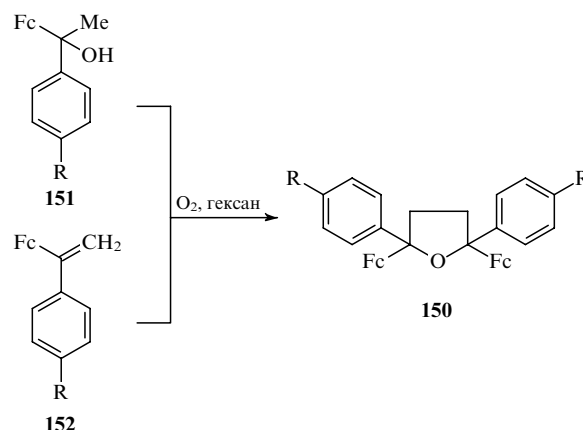


Непредельные спирты **146** или моноэфиры 1,4-диолей **147** при реакции с трифторуксусной кислотой и последующей обработке водным раствором карбоната натрия превращаются в производные тетрагидрофурана **148**. По мнению авторов,⁹⁸ реакция протекает через стадию образования карбокатионов **149**. Выходы соединений **148a,b** составили 84 и 88% соответственно.

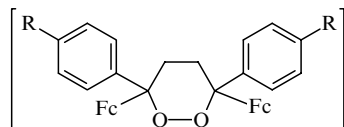


R = H (a), Me (b)

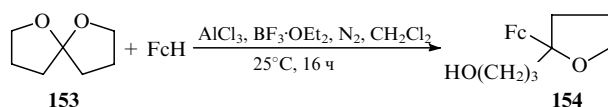
Новый способ получения производных 2,5-диферроцилтетрагидрофурана **150** описали японские ученые.^{99,100} Они обрабатывали спирты **151** или алкены **152** кислородом в гексане в присутствии силикагеля или кислого оксида алюминия.



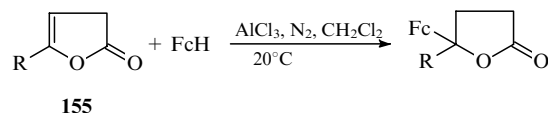
Авторы считают, что реакция протекает через промежуточное образование пероксида в результате окислительной димеризации исходных соединений.



При активации 1,6-диоксаспиро[4.4]нонана (**153**) кислотами Льюиса (AlCl_3 , BF_3) он способен алкилировать ферроцен с раскрытием одного из колец спиро-системы.^{101, 102} После обработки водой с выходом 55–89% образуется 2-ферроценил-2-(3-гидроксипропил)тетрагидрофуран (**154**).

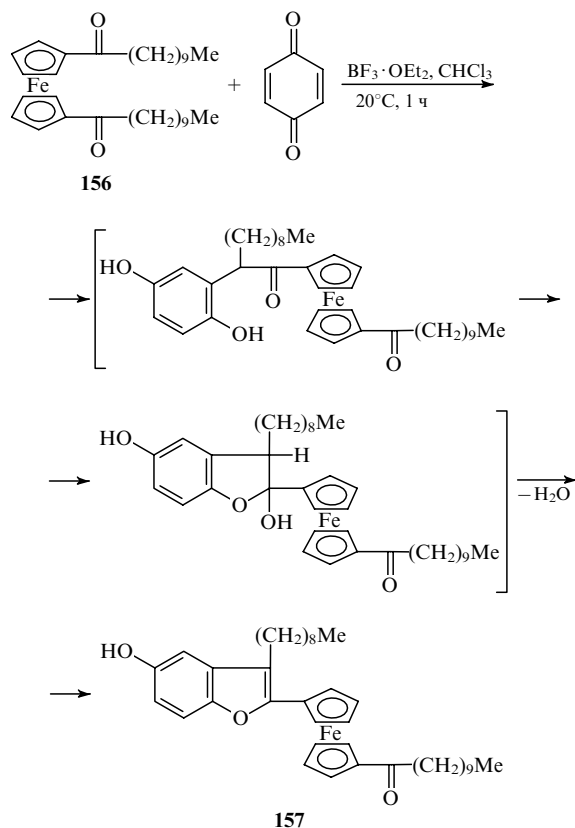


В аналогичных условиях происходит присоединение ферроцена к производным дигидрофуранона **155**.¹⁰³

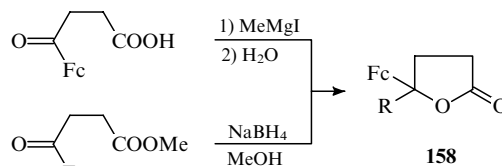


Циклоконденсацией 3-хлор-3-ферроценилакролеина (**61**) с гликолевой кислотой синтезирована 2-ферроценилфуран-5-карбоновая кислота. Отмечается, что при проведении реакции в микроволновой печи выход продукта циклоконденсации значительно увеличивается.²⁴

В результате взаимодействия diketона **156** с бензохиноном в присутствии $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ с выходом 30% образуется производное бензофурана **157**.¹⁰⁴

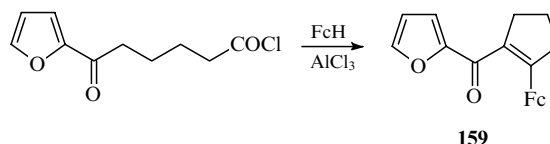


Спирты, получающиеся из 3-ферроценилпропионовой кислоты или ее метилового эфира под действием MeMgI или NaBH_4 , *in situ* циклизуются в производные тетрагидрофуранона **158**.^{98, 105}

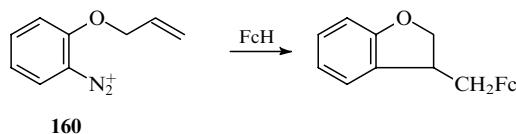


$\text{R} = \text{H}, \text{Me}$

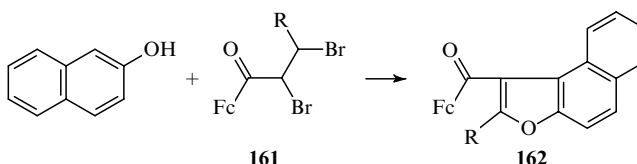
Ацилирование ферроцена хлорангидридом 5-(фурил-2)валериановой кислоты в присутствии хлорида алюминия сопровождается внутримолекулярной кротоновой конденсацией; конечным продуктом реакции является 2-ферроценил-1-(фурил-2)циклопентен (**159**).¹⁰⁶



Австралийские ученые¹⁰⁷ описали оригинальный способ получения 3-ферроценилметил-2,3-дигидробензофурана циклоконденсацией ферроцена с катионом диазония **160**.

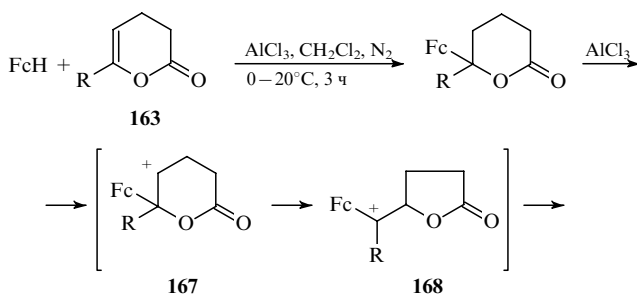


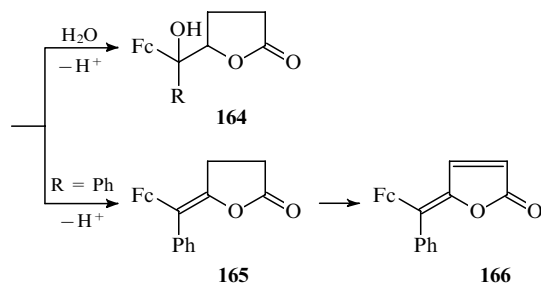
Нагреванием смеси β -нафтола и дибромидов **161** выше температуры плавления синтезированы производные нафтофурана **162** с выходами 70–78%.⁴⁷



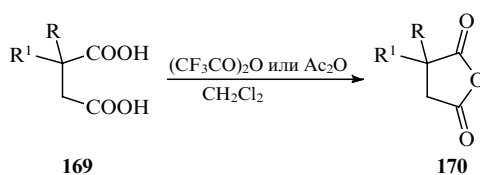
$\text{R} = \text{Ph}, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 3\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4, 4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$

Реакция ферроцена с лактонами **163** в присутствии хлорида алюминия¹⁰³ приводит к соединениям с пятичленными циклами **164**–**166**, образующимся в результате карбокатионной перегруппировки **167**→**168**.



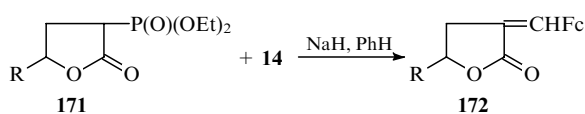


Описан синтез ферроценилзамещенных янтарных ангидридов **170** из соответствующих кислот **169** под действием Ac_2O или $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$.^{108–110}



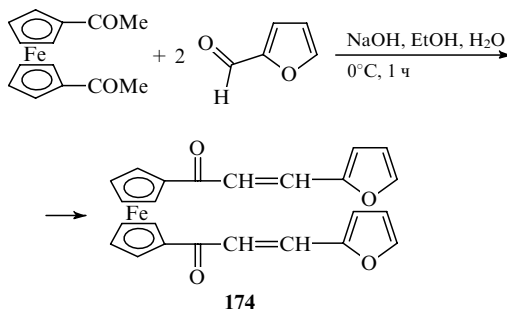
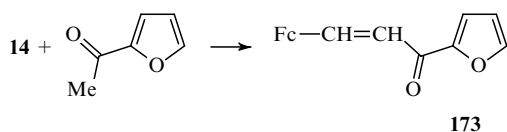
R	R ¹	Выход, %	Ссылка
H	FcCH ₂	80–88	109
Fc(Me)C=		100	108
Fc(Ph)C=		90	108
FcHC=		53	110

Взаимодействие FcCHO (**14**) с фосфонатами **171** по Хорнер–Эммонсу приводит к непредельным лактонам **172** (см.¹¹¹).

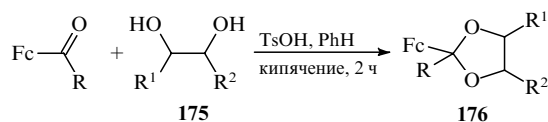


R = H, Me

В работах^{112, 113} с помощью конденсации **14** с 2-ацетилфураном (под действием водной щелочи при 20°C в течение 1 сут или под действием пиперидина в метаноле), а также 1,1'-диацетилферроцена с фурфуролом получены ферроцен-содержащие халконы **173** и **174**.

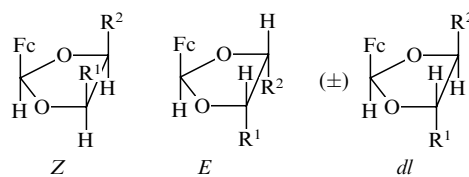


Альдегид **14** и ацетилферроцен (**23**) при действии гликолей **175** в присутствии *n*-толуолсульфокислоты дают соответствующие диоксоланы **176** (выходы 68–77%).^{114, 115}

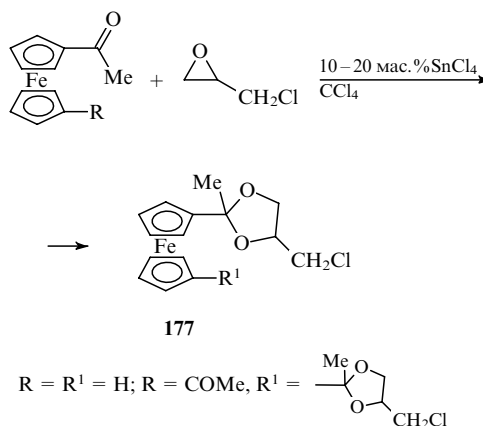


R	R ¹	R ²	Ссылка
Me	H	H	114
H	Me	H	115
H	Me	Me	115

С помощью спектроскопии ПМР установлено,¹¹⁵ что с альдегидом **14** реакция протекает стереоселективно: при $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{H}$ образуется смесь *Z*- и *E*-изомеров в отношении 6:5; из симметричного диола, где $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, получаются изомеры *dl* и *E* в отношении 6:1.



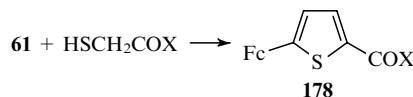
Введение диоксоланового фрагмента в ферроценовую систему возможно также под действием эпихлоргидрина в присутствии хлорида олова(IV).^{114, 116} Максимальные выходы продуктов **177** получены при отношении производное ферроцена : эпихлоргидрин = (1:2)–(1:4).



Запатентован способ получения 1,1'-бис(тиенил-2)ферроцена, заключающийся в реакции 1,1'-дибромферроцена с избытком иодистого (тиенил-2)магния.¹¹⁷

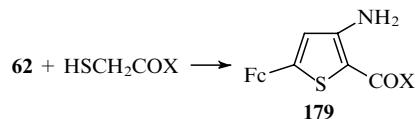
Циклоконденсация 3-хлор-3-ферроценилакролеина (**61**) с тиогликолевой кислотой в присутствии триэтиламина (60–80°C, ДМФА)^{24, 118} приводит не только к ожидаемой 2-ферроценилтиофен-5-карбоновой кислоте (выход 12%), но и к продукту ее декарбоксилирования — 2-ферроценилтиофену (выход 20%).

В случае этилового эфира тиогликолевой кислоты конденсация протекает без осложнений,¹¹⁸ соответствующее производное тиофена (**178**, X = OEt) выделено с выходом 63%. Из анилида тиогликолевой кислоты получен амид **178** (X = NHPh) с выходом 36%.



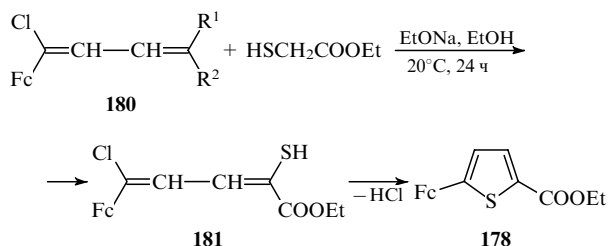
X = OEt, NHPh

В той же работе сообщается о синтезе аминопроизводных **179** ($X = \text{OEt}$, выход 49%; $X = \text{NHPh}$, выход 65%) при использовании 3-хлор-3-ферроценилакрлонитрила (**62**) в конденсации с производными тиогликолевой кислоты.

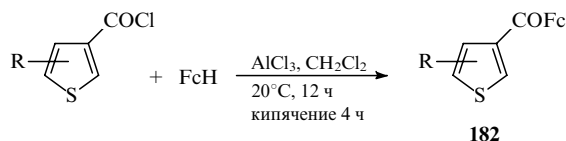


$X = \text{OEt}, \text{NHPh}$

В основной среде диеновые производные **180** вступают в переконденсацию с этиловым эфиром тиогликолевой кислоты. Это приводит к неустойчивому в условиях реакции продукту **181**, который циклизуется в производное тиофена (**178**, $X = \text{OEt}$).¹¹⁹

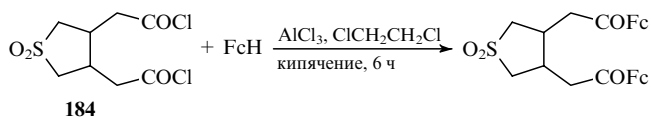
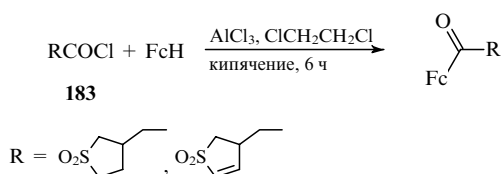


При ацилировании ферроцена хлорангидридами тиофен-3-карбоновых кислот с невысокими выходами (14–20%) образуются кетоны **182**.¹²⁰

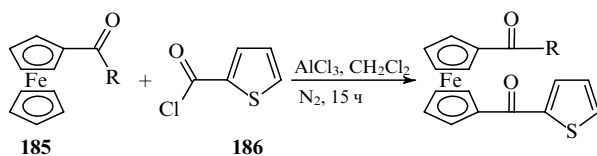


$\text{R} = 2\text{-COOMe}, 4\text{-COOMe}$

Ацилирование ферроцена хлорангидридами кислот **183** и **184**, содержащими сульфоановый или сульфоленовый фрагмент, также малопрепаративно (выходы продуктов составляют 14–20%).¹²¹



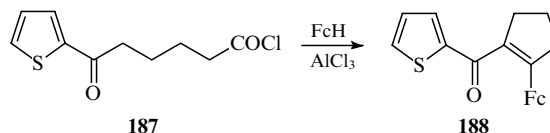
При ацилировании ацилферроценов **185** хлорангидридом тиофен-2-карбоновой кислоты (**186**) атака электрофила направляется в незамещенный цикlopентадиенильный фрагмент.¹²²



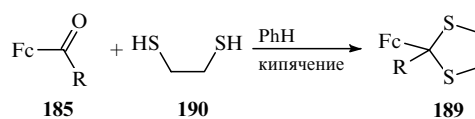
$\text{R} = \text{Me} (80\%), \text{Et} (83\%), \text{Ph} (81\%), \text{PhCH}_2 (85\%).$

Если в качестве субстрата выступает 1-ацетил-1'-этилферроцен, то замещение происходит в цикле с алкильным заместителем (выход продукта ацилирования 16%).¹²²

Ацилирование ферроцена хлорангидридом **187** в условиях реакции Фриделя–Крафтса сопровождается циклизацией с образованием кетона **188**.¹⁰⁶

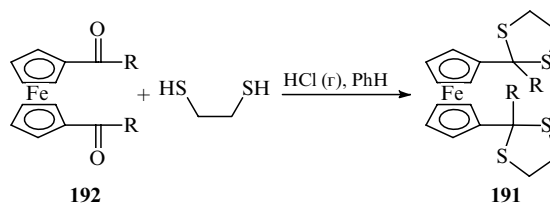


1,3-Дитиоланы **189** синтезированы с выходами 51–81% тиокетализацией ацилферроценов **185** под действием 1,2-дитиолов **190** в присутствии кислотных катализаторов.¹¹⁵



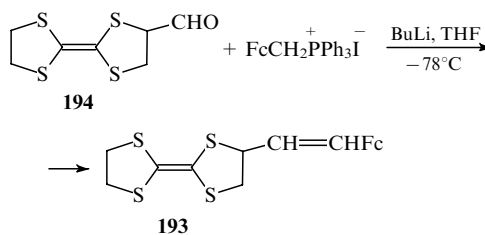
$\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$

Для получения бистиокеталей **191** из 1,1'-диацилферроценов **192** необходимы более жесткие условия, выходы продуктов — 29–31%.

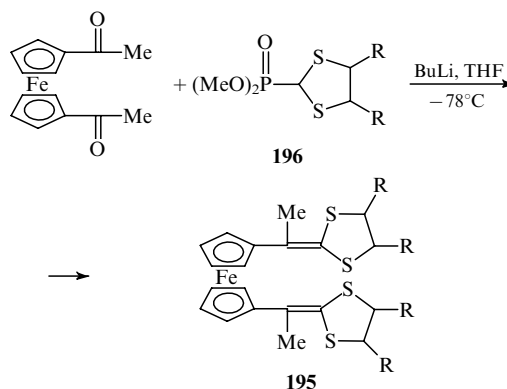


$\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$

Производное винилферроцена **193** синтезировано реакцией Виттига из альдегида **194** и иодида ферроценилметилтрифенилфосфония с выходом 58%.¹²³

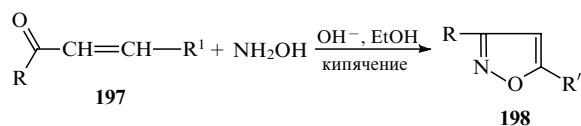


Соединения **195** получены из 1,1'-диацетилферроцена и реагентов **196** по Хорнер–Эммонсу с выходами 60–70%.¹²³



$\text{R} = \text{H}, \text{Me}$

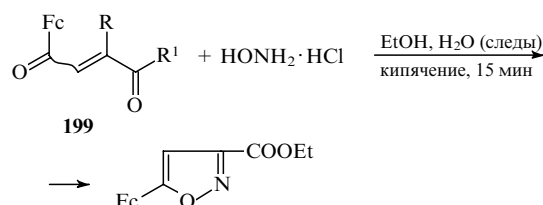
При нагревании непредельных кетонов **197** с гидроксил-амином в присутствии щелочи неожиданно легко протекала ароматизация аддукта, при этом вместо изоксазолинов были получены изоксазолы **198**.¹²⁴



R = Fc; R' = Fc, Ph, ; R = p-FC₆H₄, R' = Fc

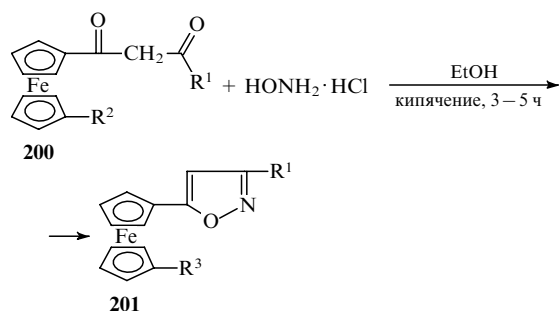
5-Ферроценилизоксазол синтезирован нагреванием альдегида **61** с гидроксидом гидроксиламина в метаноле с выходом 25%. Нитрил **62** под действием гидроксиламина в присутствии этилата натрия с выходом 56% дает 3-амино-5-ферроценилизоксазол.⁵⁴

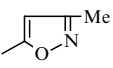
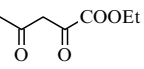
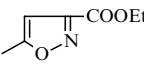
Этиловый эфир 5-ферроценилизоксазол-3-карбоновой кислоты образуется с выходом 61–86% при реакции производных 3-ферроценоилакриловой кислоты (**199**) с гидроксидом гидроксиламина.⁵⁹



R = NH₂, R' = OEt; R = OH, R' = OH.

Циклоконденсацией дикетопроизводных **200** с HONH₂·HCl при кипячении в спирте с выходами 47–81% получены производные ферроцена **201**, содержащие в одном или в обоих цикlopentadiенильных кольцах изоксазольные фрагменты.^{55, 58} При R¹ = Me в исходном дикетопроизводном **200** реакция проводится в присутствии пиридина.

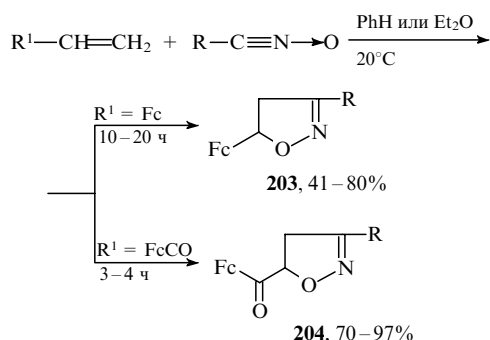
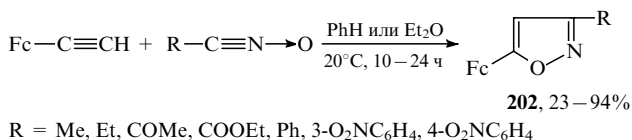


R ¹	R ²	R ³
Me	H	H
Me		
COOEt		

3-(Фенотиазин-10-ил)-5-ферроценилизоксазолин синтезирован с выходом 40% при кипячении смеси 10-(1-оксо-3-ферроценилпроп-2-ен-1-ил)фенотиазина с гидроксил-амином в этаноле в течение 6 ч (см.⁶⁶).

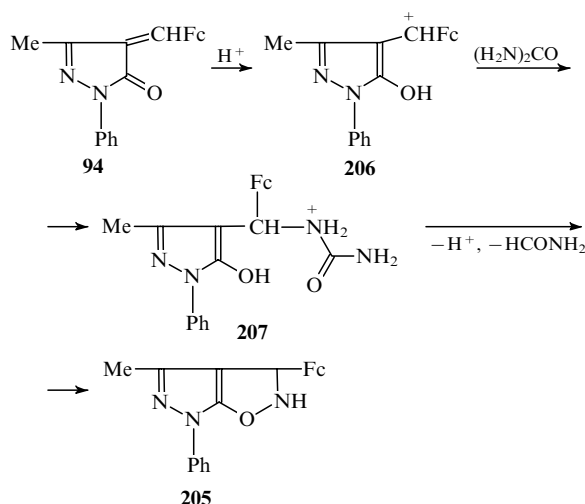
Удобным методом синтеза производных 5-ферроценилизоксазола и 5-ферроценилизоксазолина является реакция

1,3-диполярного присоединения N-оксидов нитрилов карбоновых кислот к непредельным производным ферроцена. В качестве диполярофилов были использованы ферроценил-ацетилен, винилферроцен и ферроценилвинилкетон. Их циклоприсоединение к N-оксидам нитрилов алифатических и ароматических кислот привело к серии производных **202–204**.¹²⁵

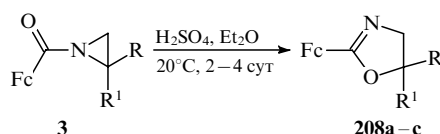


R = Me, Et, COMe, COOEt, Ph, 3-O₂NC₆H₄, 4-O₂NC₆H₄

Соединение **205** с двумя конденсированными гетероциклическими ядрами образуется с выходом 60% в результате взаимодействия производного пиразолона **94** (R = Me, R' = Ph) с мочевиной в кипящей уксусной кислоте.⁶⁹ Предлагается следующая схема превращений:



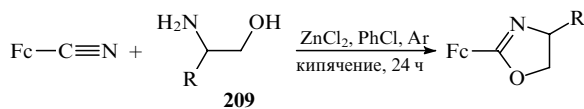
При действии серной кислоты на 1-ферроценоилазиридины **3** в темноте происходит расширение цикла и образуются производные оксазолина **208** (выходы 24–58%).⁷



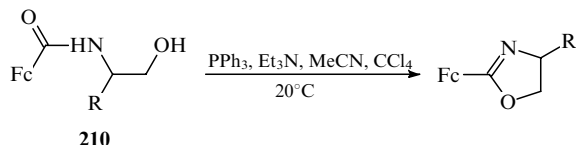
R = R' = H (**a**); R = H, R' = Me (**b**); R = R' = Me (**c**)

Запатентовано еще два способа синтеза оксазолинов **208**: взаимодействием FcCN с 1-аминопропан-2-олом (при этом получается соединение **208b**) или реакцией FcCOCl с 2,2-диметилазиридином (получается соединение **208c**).¹²⁶

Недавно была предложена методика получения 4-замещенных 2-ферроценилоксазолинов из цианоферроцена и аминокспиртов **209** в присутствии хлористого цинка (выходы 15–38%).¹²⁷ Лучшие результаты достигаются при циклизации β-гидроксиамидов **210** под действием трифенилфосфина (выходы 77–92%).¹²⁸

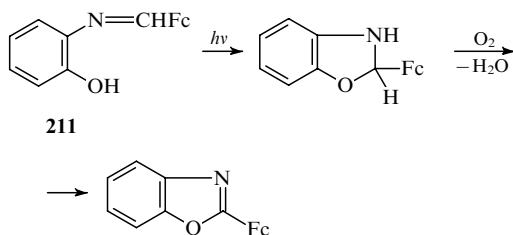


R = Me, Prⁱ, Buⁱ, Bu^t, Ph, PhCH₂.



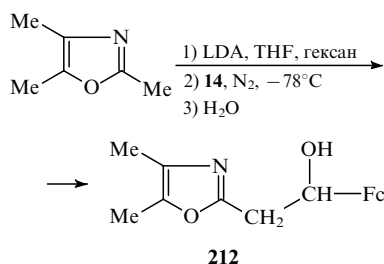
R = H, Prⁱ

Циклоконденсация гидрохлорида метилового иминоэфира ферроценкарбоновой кислоты с *o*-аминофенолом в кипящем метаноле приводит к 2-ферроценилбензоксазолу с выходом 84% (см.⁷⁹). Последний был получен также с выходом 70% при облучении имина **211** светом с длиной волны 348 нм в кипящем толуоле в течение 10 с.¹²⁹ Промежуточным продуктом является неустойчивый 2-ферроценилбензоксазолин, быстро подвергающийся окислению.

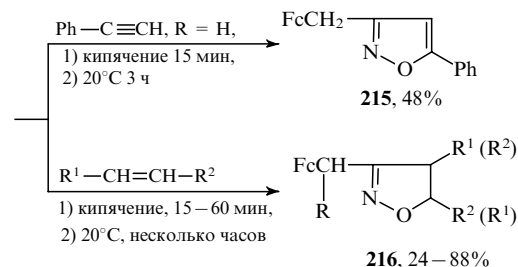
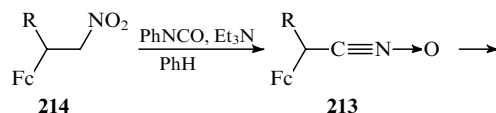


Альтернативный путь получения 2-ферроценилбензоксазола — обработка имина **211** тетраацетатом свинца в ледяной уксусной кислоте.¹²⁹

Литиевое производное, образующееся при депротонировании 2,4,5-триметиллоксазола под действием диизопропиламида лития (LDA), реагирует с FcCHO (**14**), давая (после гидrolитической обработки) спирт **212** (выход 57%).¹³⁰

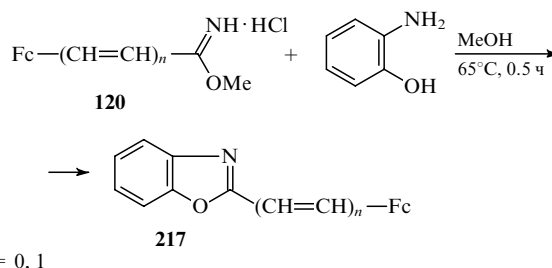


N-Оксиды нитрилов карбоновых кислот **213**, которые генерировали дегидратацией первичных нитросоединений **214** фенилизотиоцианатом в присутствии триэтиламина, были введены в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения с фенилацетиленом или алкенами.^{131, 132} В результате синтезирован 3-ферроценилметил-5-фенилоксазол (**215**) или производные изоксазолина **216**.



R	R ¹	R ²
H	H	CN
H	H	Ph
H	H	n-C ₅ H ₁₁
H	H	cyclo-C ₆ H ₁₁
H	H	SiMe ₃
H	H	OAc
H	H	CH ₂ OCO(CF ₂) ₂ CF ₃
H	H	COOCH ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃
Me	H	CN
Me	H	OAc
OEt	COOMe	<i>trans</i> -COOMe
Ph	COOMe	<i>trans</i> -COOMe
OMe	COOMe	<i>trans</i> -COOMe

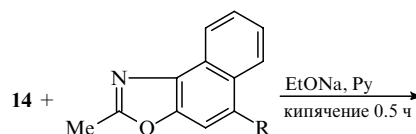
При взаимодействии гидрохлоридов иминоэфиров **120** с *o*-аминофенолом с выходами 84–100% образуются производные бензоксазола **217**.^{82, 133}

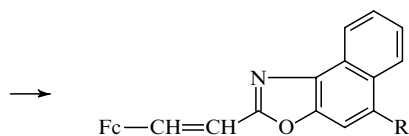


Найдено, что циклоконденсация не затрагивает конфигурацию двойной связи.⁸¹ Из индивидуальных *cis*- и *trans*-иминоэфиров **120** ($n = 1$) с выходами 90–93% получены соответствующие диастереомеры **217**.

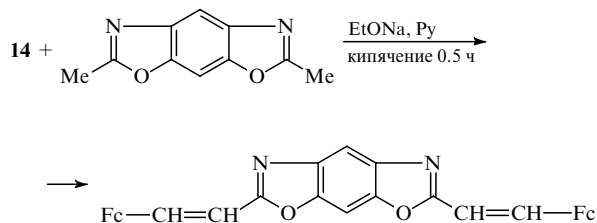
Соединение **217** ($n = 1$) синтезировано конденсацией альдегида **14** с 2-метилбензоксазолом в присутствии оснований (MeONa, NaNH₂).^{83, 84, 133} Если субстратом служит иодид 2,3-диметилбензоксазолия, то продуктом конденсации является соответствующая соль *N*-метильного производного **217**.

Конденсация этого же типа была использована для синтеза более сложных ферроценсодержащих соединений ряда бензоксазола **218** и **219** (выходы 75–80%).⁸⁴



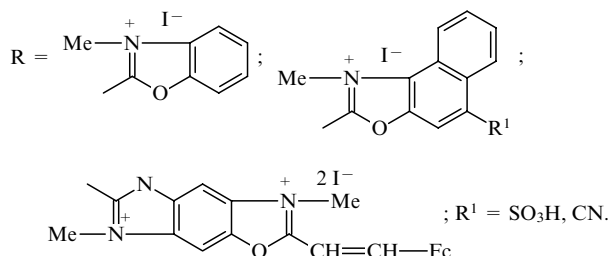
R = SO₃H, CN

218

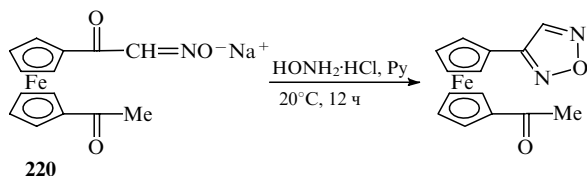


219

На основе альдегида **14** и иодметилатов 2-метилбензоксазола и его производных синтезированы ферроценсодержащие цианины общей формулы $\text{FcCH}=\text{CHR}$.⁸⁴ Описаны соединения с

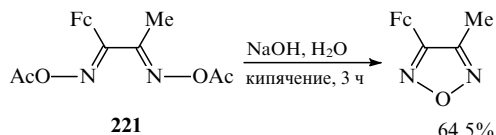


В результате конденсации соли **220** с гидроксиламином с выходом 73% образуется 1-ацетил-1'-(1,2,5-оксадиазолил-4)-ферроцен.¹³⁴



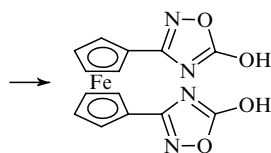
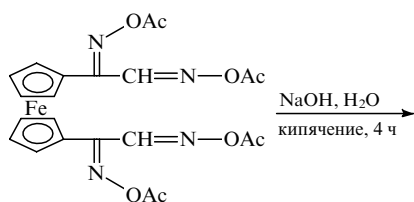
220

Кипячение диацетата 1-ферроценил-2-метилглиоксима (**221**) в водной щелочи приводит к 4-метил-5-ферроценил-1,2,5-оксадиазолу.¹³⁵ В то же время если в производном глиоксима у карбонильного атома C стоит водород, то в тех же условиях образуется производное 1,2,4-оксадиазола **222**.



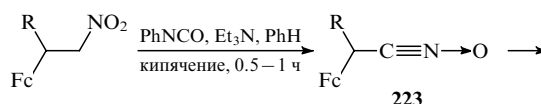
221

64.5%

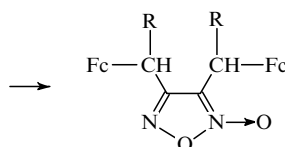


222, 68%

N-Оксиды нитрилов **223**, генерируемые из первичных нитросоединений под действием фенилизотиоцианата в присутствии триэтиламина, в отсутствие дипольофилов димеризуются, превращаясь в фуруксаны **224**.^{131, 132}

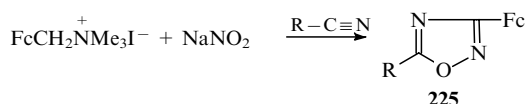


223



224: R = H (42%), Me (80%).

Производные 1,2,4-оксадиазола **225** получены¹³⁶ при взаимодействии иодида триметил(ферроценилметил)аммония с нитритом натрия в ацетонитриле или пропонириле.

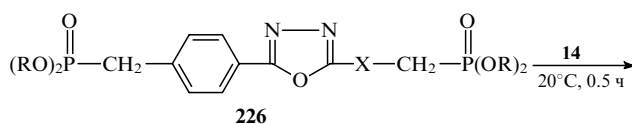


225

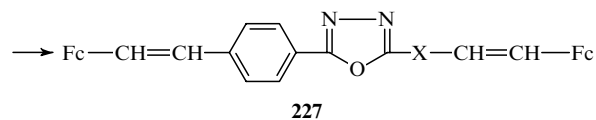
R = Me, Et

Видимо, промежуточно образуется *N*-оксид нитрила $\text{FcC}\equiv\text{N}\rightarrow\text{O}$, который вступает в реакцию 1,3-дипольного циклоприсоединения с нитрильной группой.

Производные фосфоновой кислоты **226**, содержащие 1,3,4-оксадиазольное ядро, в очень мягких условиях реагируют с альдегидом **14** с образованием соединений **227**.¹³⁷



226



227

X = связь,

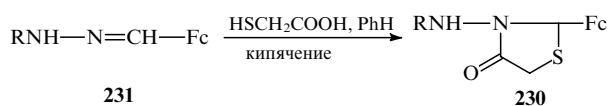
5-Ферроценизотиазол синтезирован из альдегида (**61**) под действием роданида аммония (кипение в ацетоне в течение 20 мин; выход 42%).⁵⁴

Для синтеза производных 2-ферроценилтиазолин-4-она **228** часто используют циклоконденсацию иминов **229** с тиогликолевой кислотой.^{16, 18-20}



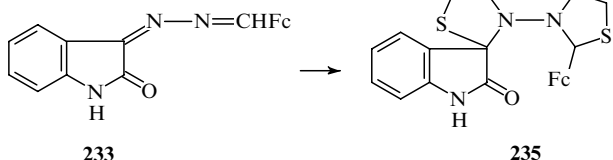
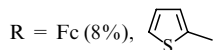
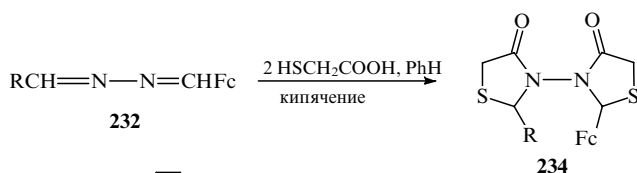
R	Выход, %	Ссылки
	14	16
	54	18
	100	18
	—	20
	—	19

3-Аминопроизводные тиазолин-4-она **230** были синтезированы циклоконденсацией гидразонов **231** с тиогликолевой кислотой.^{16, 138}

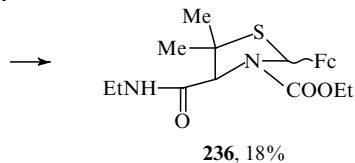
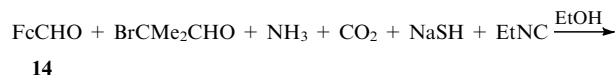


R	Выход, %	Ссылки
CONH ₂	11	16
CSNH ₂	13	16
	—	20, 138

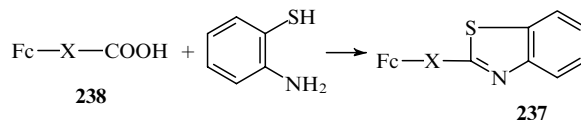
Эта же реакция с участием азинов **232** и **233** приводит к соединениям **234** и **235**, содержащим в молекуле два тиазолиновых ядра.^{16, 139}



Для синтеза производных тиазолидина **236** предложен способ,¹⁴⁰ заключающийся в обработке альдегидов **14** и BrCMe₂CHO гидросульфидом натрия в спирте при –10°C с последующим пропусканием тока аммиака в течение 15 мин, прибавлением EtNC и выдерживанием реакционной смеси под давлением CO₂ в течение 6 сут.

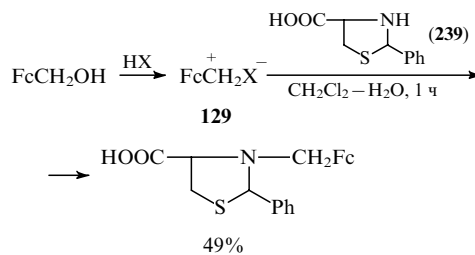


Производные бензотиазола **237** получены циклоконденсацией карбоновых кислот **238** с *o*-аминотиофенолом.¹⁴¹



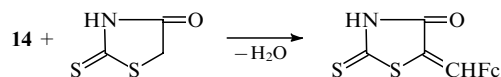
X = связь, —CO(CH₂)₃—, —CO(CH₂)₄—

2-Фенилтиазолидин-4-карбоновая кислота (**239**) алкилируется по атому N гетероцикла при действии ферроценилметилперхлората или -тетрафторбората (**129**), которые генерируются из ферроценилметанола в межфазных условиях.^{41, 44}

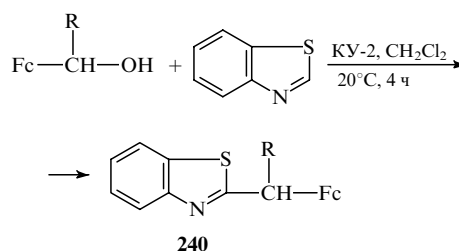


X = ClO₄, BF₄

Конденсация альдегида **14** с роданином дает 5-ферроценилметилиден-4-оксо-2-тионотиазолидин.¹⁴²

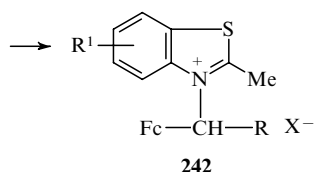
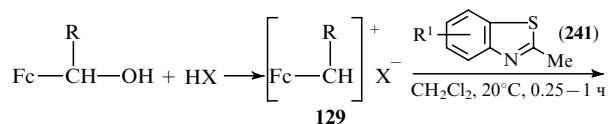


α-Карбокатионы, образующиеся из ферроценилкарбинолов под действием катионита КУ-2 (в Н-форме), электрофильно присоединяются к бензотиазолу, давая производные **240**.⁴⁵



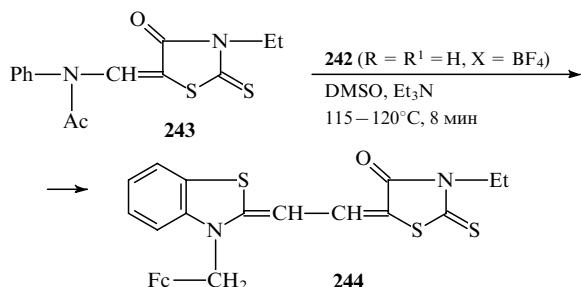
R	Me	Ph	FcCH=CH
Выход, %	63	80	81

Когда соли α-карбокатионов **129** вводили в реакцию с производными 2-метилбензотиазола (**241**), алкилирование шло по атому азота гетероцикла, и образовывались соответствующие соли **242** с выходами 77–100%.^{143, 144}

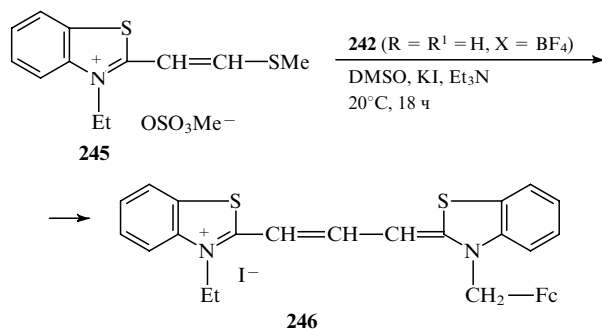


R = H, Me; R¹ = H, 5-Fc, 6-Fc; X = BF₄, ClO₄

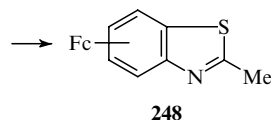
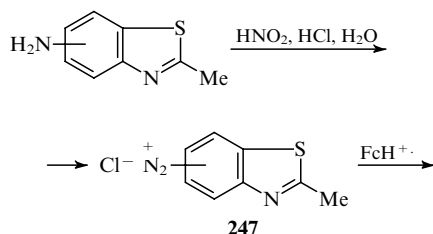
В тетрафторборате 2-метил-3-ферроценилметилбензотиазолия (242, R = R¹ = H, X = BF₄) метильная группа при атоме C(2) гетероцикла содержит подвижные атомы водорода и способна конденсироваться с 3-этил-5-ацетилфениламинометиленироданином (243) с образованием диметин-мероцианина 244 (выход 39%).⁴²



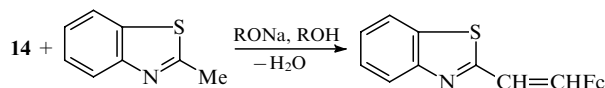
При действии реагента 242 (R = R¹ = H, X = BF₄) на метилсульфат 3-этил-2-(2-метилтиовинил)бензотиазолия (245) с выходом 64% получен карбоцианин 246.⁴²



Реакцией ферроцений-катиона, образующегося при обработке ферроцена концентрированной серной кислотой, с хлоридом 5- или 6-диазо-2-метилбензотиазола (247) синтезированы соединения 248 (выходы 7–9%).⁴⁹



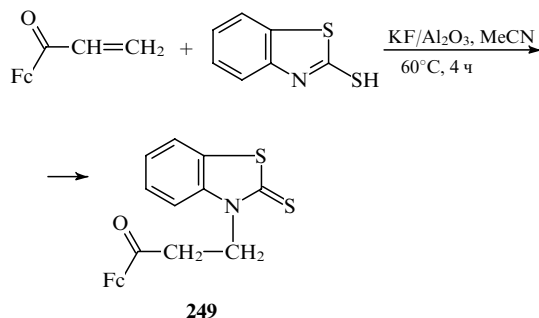
Показано,^{83,84} что в присутствии оснований 2-метилбензотиазол конденсируется с FcCHO (14) с образованием 2-(2-ферроценилвинил)бензотиазола.



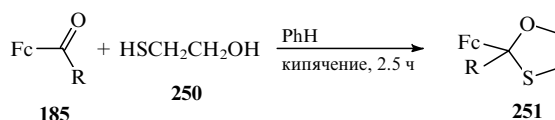
Растворитель	Время реакции	Выход, %	Ссылки
MeOH	0.5 ч	65	83
EtOH	12 ч	65	84
EtOH, Py	0.5 ч	97	83, 84

Иодид 2,3-диметилбензотиазолия, в котором подвижность атомов Н метильной группы при C(2) выше, реагирует с FcCHO легче,⁸³ и в присутствии пиперидина с практически количественным выходом образуется иодид 3-метил-2-(2-ферроценилвинил)бензотиазолия.

Ферроценилвинилкетон является акцептором Михаэля по отношению к 2-меркаптобензотиазолу.⁸⁵ При проведении реакции на оксиде алюминия выход аддукта 249 достигает 96%.

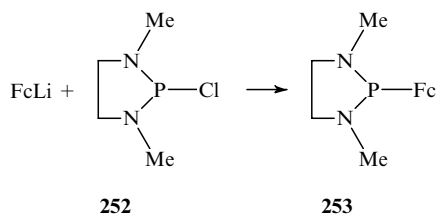


Ацилферроцены 185 реагируют с 2-меркаптоэтанолом (250) с образованием производных 1,3-оксатиолана 251. Было установлено,¹¹⁵ что для успешного синтеза в зависимости от природы R требуются различные катализаторы.

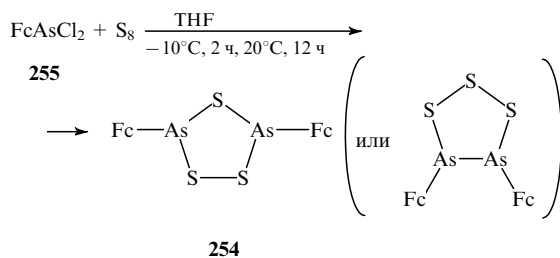


R	Катализатор	Выход, %
H	ZnCl ₂	55
Me	TsOH	55
Ph	BF ₃ ·OEt ₂	35

Под действием ферроцениллития атом хлора в соединении 252 замещается на ферроценильный радикал, при этом образуется 1-ферроценил-2,5-диметил-1,2,5-дизафосфан (253).¹⁴⁵

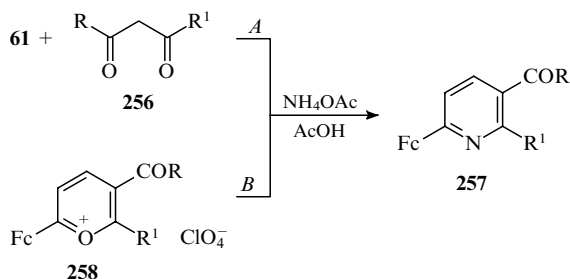


Соединение **254** получено с выходом 49% в результате взаимодействия дихлор(ферроценил)арсина (**255**) с серой в присутствии 2,4,6-трис(*трет*-бутил)фенилфосфина и диазациклоундецена.¹⁵



V. Соединения, содержащие шестичленные гетероциклы

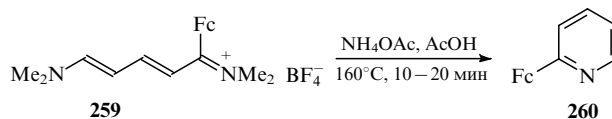
Конденсация альдегида **61** с β-дикарбонильными соединениями **256** в присутствии ацетата аммония приводит к производным 3-ацил-6-ферроценилпиридина **257**;¹⁴⁶ тот же результат получен при обработке ацетатом аммония пирилевых солей **258** (см.¹⁴⁷).



R	R ¹	Выход, %	
		A	B
Ph	Ph	34	25
Me	Me	27	10
Me	EtO	43	
EtO	Me		43
—CH ₂ —CMe ₂ —CH ₂ —		45	21

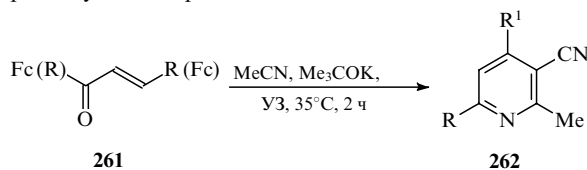
2,6-Диметил-4-ферроценилпиридин образуется с выходом 63% при действии водного аммиака на перхлорат 2,6-диметил-4-ферроценилпириля.¹⁴⁸ Для аналогичного превращения перхлората 2,4-дифенил-6-ферроценилпириля в 2,4-дифенил-6-ферроценилпиридин требуются более жесткие условия: кипячение со спиртовым раствором аммиака в течение 10 мин (выход 45–51%)¹⁴⁹ или нагревание со спиртовым раствором аммиака в ампуле при 100°C в течение 7 ч (выход 27%).¹⁵⁰

При нагревании соли **259** с ацетатом аммония в водной уксусной кислоте с выходом 57% получен 2-ферроценилпиридин (**260**).¹⁵¹

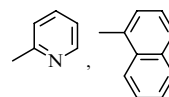


3,5-Дициано-2,6-диметил-4-ферроценил-1,4-дигидропиридин, образующийся в результате конденсации FcCHO с диацетонитрилом (кипячение в течение 1 ч в уксусной кислоте в атмосфере азота), при окислении хлоранисом превращается в 3,5-дициано-2,6-диметил-4-ферроценилпиридин.¹⁵²

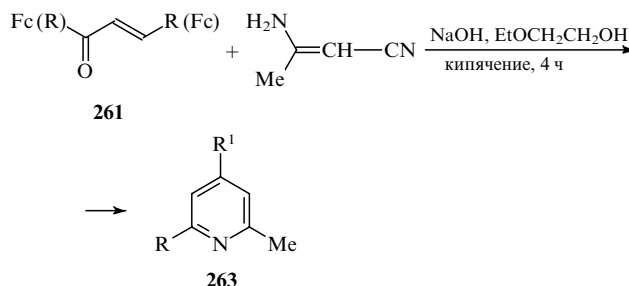
Ускоряющее действие ультразвука на химические реакции продемонстрировано японскими учеными.¹⁵³ Они показали, что сонолиз непредельных ферроценилзамещенных кетонов **261** в ацетонитриле при 35°C в течение 2 ч приводит к производным пиридина **262** с выходами 60–85%. Авторы¹⁵³ считают, что в образовании пиридинов принимает участие диацетонитрил, генерирующийся из ацетонитрила в условиях реакции.



R = R¹ = Bu^t, Ph, 4-ClC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, ,



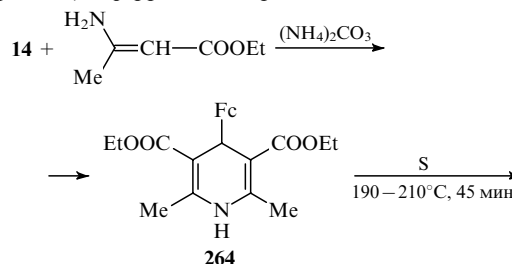
В присутствии оснований непредельные кетоны **261** вступают в реакцию с нитрилом 3-аминокротоновой кислоты. Если реакцию проводят в 2-этокситаноле,¹⁵⁴ то продуктами являются замещенные пиридины **263**.

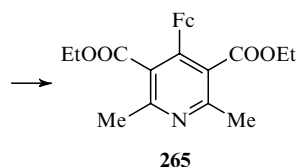


R = Ph, , ,

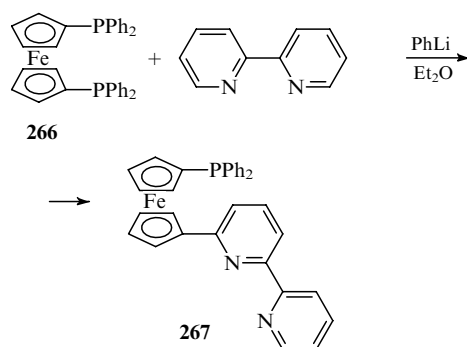
При проведении конденсации в бутиловом спирте с последующим нагреванием продуктов реакции с водой получают замещенные амиды никотиновой кислоты.¹⁵⁴

Конденсация альдегида **14** с этиловым эфиром 3-аминокротоновой кислоты в присутствии карбоната аммония приводит к производному 1,4-дигидропиридина **264**, который окисляется серой, превращаясь в 2,6-диметил-3,5-бис(этоксикарбонил)-4-ферроценилпиридин **265**.¹⁵⁵

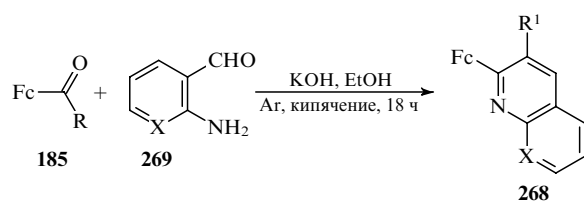




В дифосфине **266** одна из групп PPh_2 замещается на 2,2'-бипиридинный радикал при действии литиевого производного, образующегося из 2,2'-бипиридила и фениллития.¹⁵⁶

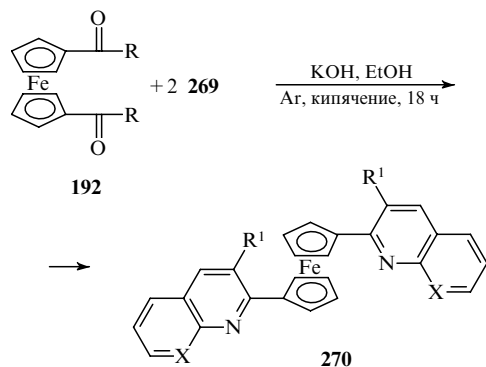


Ряд производных хинолина и нафтиридина (**268**), содержащих ферроценильный радикал, синтезирован реакцией Фридлендера из ацилферроценов **185** и aminoальдегидов **269**.¹⁵⁷



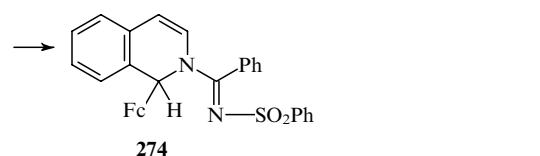
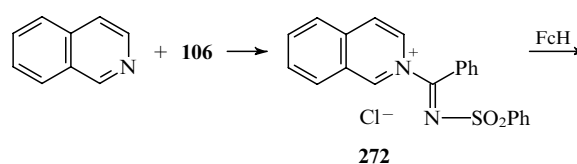
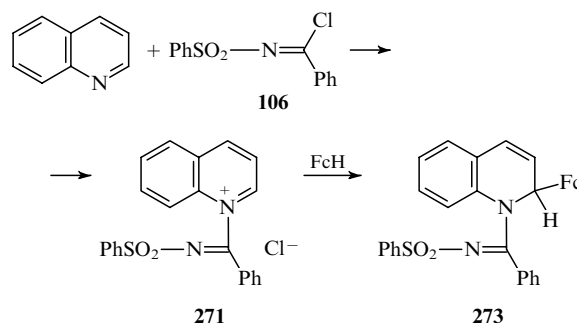
R	R ¹	X	Выход, %
Me	H	CH	53
Me	H	N	85
Me	H	COMe	75
Et	Me	CH	67
Et	Me	N	43
Et	Me	COMe	34

В аналогичных условиях из 1,1'-диацилферроценов **192** и двух молей aminoальдегидов **269** получают соединения **270**.

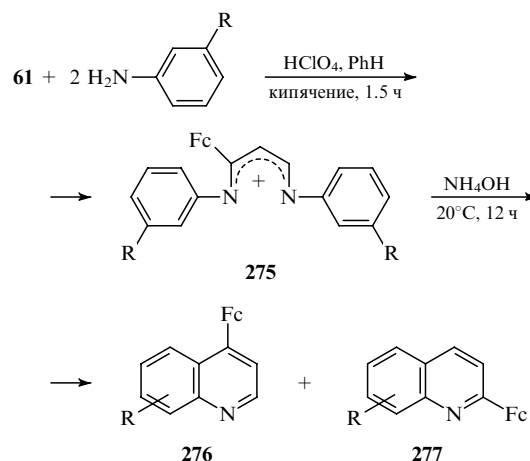


R	R ¹	X	Выход, %
Me	H	CH	75
Me	H	N	75
Me	H	COMe	62
Et	Me	CH	26
Et	Me	N	40
Et	Me	COMe	24

Бензолсульфонилбензимидаилхлорид **106** присоединяется к хинолину или изохинолину с образованием солей **271** или **272**, которые алкилируют ферроцен (кипячение в бензоле в течение 2.5 ч), давая соединения **273** или **274** с выходами 42 или 51% соответственно.⁷³

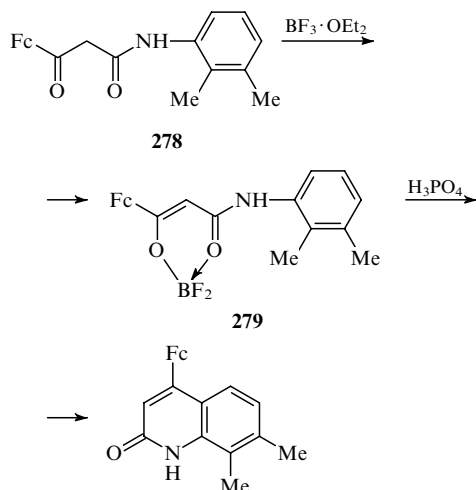


Альдегид **61** реагирует с двумя молекулами 3-гидрокси- или 3-метоксанилина с образованием солей **275**, последующая обработка которых водным аммиаком приводит к циклизации в производные хинолина **276** и **277**.¹⁴⁶ По данным ПМР отмечена региоселективность циклизации в пользу соединения **277**. В случае незамещенного анилина реакция останавливается на стадии образования соли **275** (R = H).

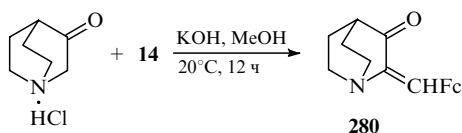


R = OH (15%), OMe (44%)

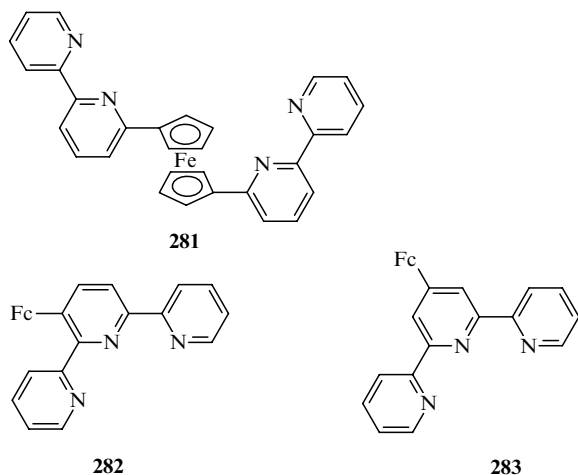
Амид **278** под действием эфира трехфтористого бора образует хелат **279**, который при нагревании с ортофосфорной кислотой циклизуется, превращаясь в 7,8-диметил-4-ферроценилхинолон-2 (см.¹⁵⁸).



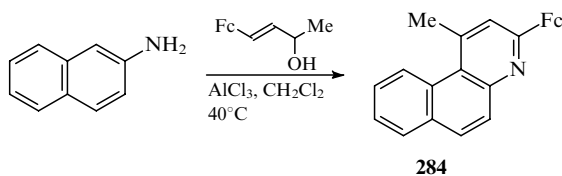
В присутствии щелочи альдегид **14** конденсируется с гидрохлоридом хинуклидин-3-она, в результате чего получается 2-ферроценилметиленхинуклидин-3-он (**280**).¹⁵⁹



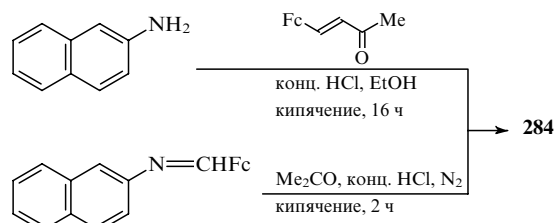
На основе карбонильных производных ферроцена разработаны способы синтеза ряда ферроценосодержащих производных бипиридила **281** и терпиридила **282**, **283** (см. ^{160–162}).



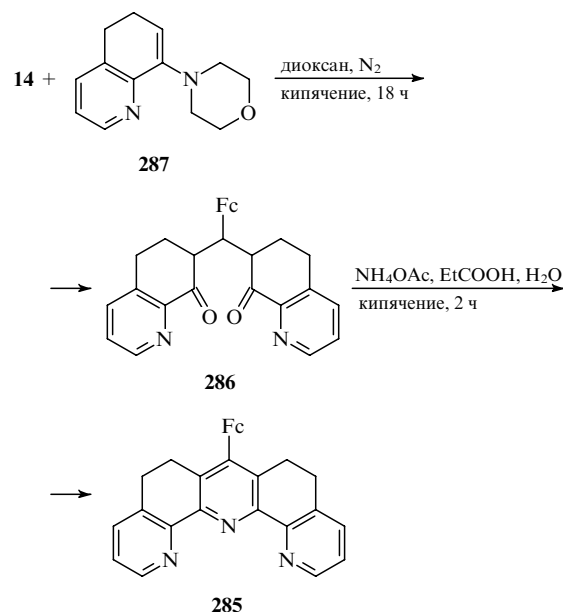
Способ синтеза 2-ферроценил-4-метил-5,6-бензохинолина (**284**), предлагаемый авторами работы¹⁶³, заключается в конденсации 4-ферроценилбут-3-ен-1-ола с β-нафтиламином в присутствии хлорида алюминия.



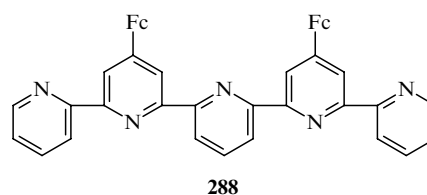
Два другие способа получения соединения **284** основаны на кислотно-катализируемой конденсации карбонильных соединений с β-нафтиламином или N-ферроценилметилен-β-нафтиламином.¹⁶⁴



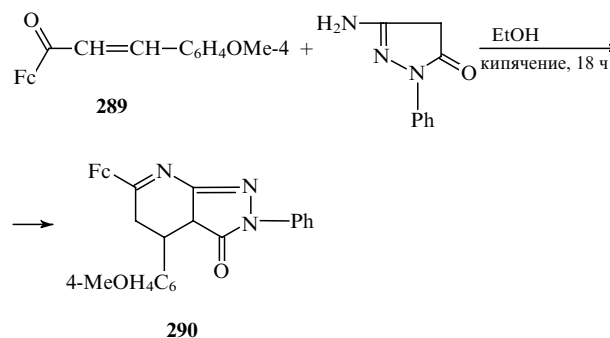
Соединение **285** с чередованием конденсированных пиридиновых и циклогексадиенильных колец синтезировано с выходом 26% обработкой ацетатом аммония продукта **286**, образующегося при взаимодействии альдегида **14** с енамином **287**.¹⁶⁵



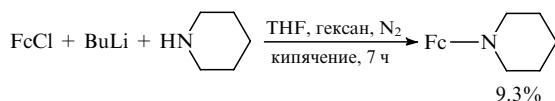
Двухстадийным синтезом из альдегида **14** и 2,6-диацетилпиридина получено соединение **288**, содержащее два ферроценильных радикала и пять пиридиновых колец.¹⁶⁶



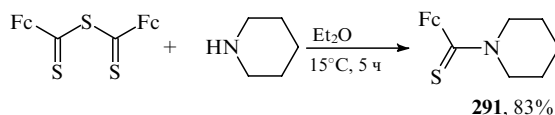
Производное пиридопиразола **290** образуется с выходом 70% при кипячении халкона **289** с 3-амино-1-фенилпиразол-5-оном в этаноле.¹⁶⁷



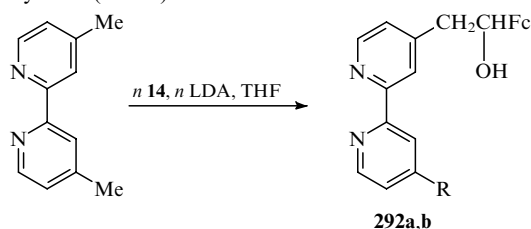
Описан единственный пример синтеза 1-ферроценилпиперидина взаимодействием хлорферроцена с пиперидином в присутствии бутиллития.¹⁶⁸



Бис(ферроценилкарботионил)сульфид тиоацилирует пиперидин, давая *N*-(ферроценилкарботионил)пиперидин **291**.¹⁶⁹



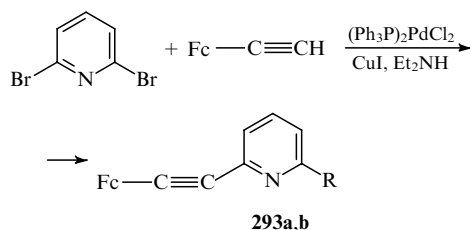
Моно- и дилитийпроизводные 4,4'-диметил-2,2'-бипиридила, генерируемые под действием LDA, присоединяются по карбонильной группе **14**, что приводит к спирту **292a** или диолу **292b** (см.¹⁷⁰).



292a: $n = 1$, $R = \text{Me}$ (77%);

292b: $n = 2$, $R = \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{Fc}$ (55%)

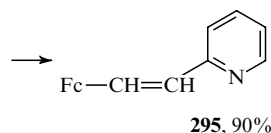
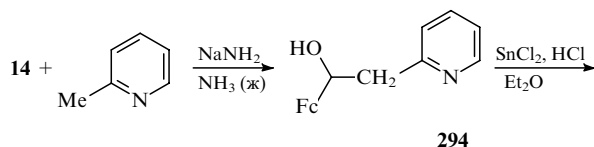
Бис(трифенилфосфин)палладийдихлорид катализирует нуклеофильное замещение атомов галогена в 2,6-дибромпиридине под действием ферроценилацетилена в присутствии оснований и солей меди(I).¹⁷¹ За 1.5 ч реагирования образуется продукт монозамещения (**293a**; выход 78%). При проведении реакции в течение 24 ч с выходом 90.4% образуется продукт дизамещения **293b**.



$R = \text{Br}$ (**a**), $\text{C}\equiv\text{C}-\text{Fc}$ (**b**)

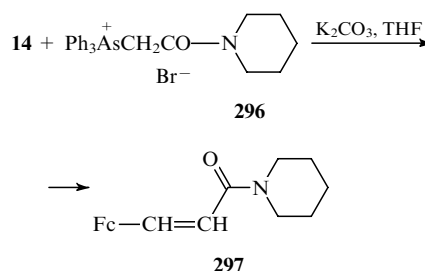
В той же работе показано, что в 3,3'-дибром-2,2'-дипиридиле оба атома брома замещаются на группировку $\text{FcC}\equiv\text{C}$ (выход 3,3'-бис(2-ферроценилэтинил)-2,2'-дипиридила за 48 ч составил 89%).

Конденсация альдегида **14** с 2-метилпиридином под действием натрия в жидком аммиаке приводит к спирту **294** с выходом 57%.⁸³ Его можно дегидратировать в 2-(2-ферроценилвинил)пиридин (**295**) обработкой хлоридом олова(II).

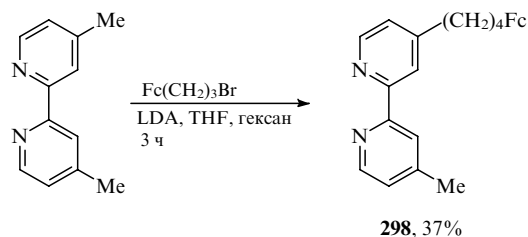


При использовании избытка амида натрия⁸³ или алкоголята натрия в пиридине⁸⁴ алкен **295** образуется с выходом 51%. Аналогично из 2-метилхинолина получен 2-(2-ферроценилвинил)хинолин (выход 94%).

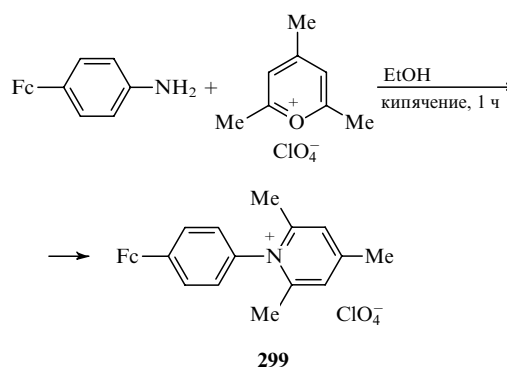
Амид **297** синтезирован олефинированием альдегида **14** солью арсония **296** в присутствии поташа в ТГФ, содержащем следы воды.³⁹



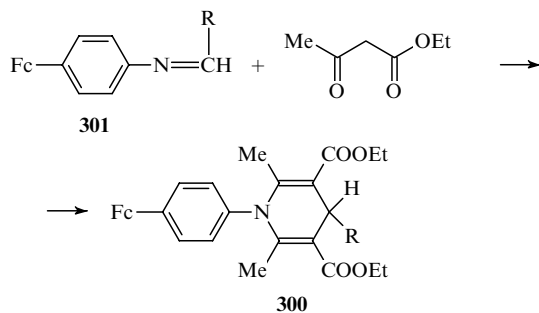
Алкилирование литиевого производного 4,4'-диметил-2,2'-бипиридила 3-бромпропилферроценом дает соединение **298**.¹⁷²



Перхлорат *N*-(4-ферроценилфенил)-2,4,6-триметилпиридиния (**299**) получен с выходом 65% в результате замещения атома кислорода в гетероциклическом ядре перхлората 2,4,6-триметилпиридия под действием *n*-ферроцениланилина.¹⁵⁵

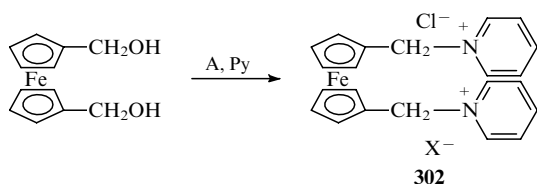


Производные 1,4-дигидропиридина **300** образуются при циклоконденсации иминов **301** с ацетоуксусным эфиром.¹⁵⁵



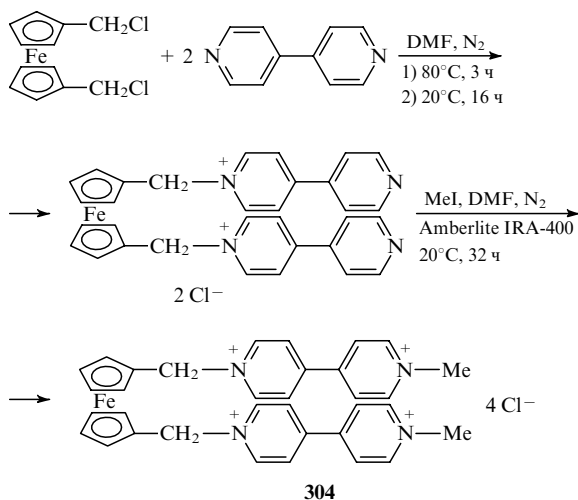
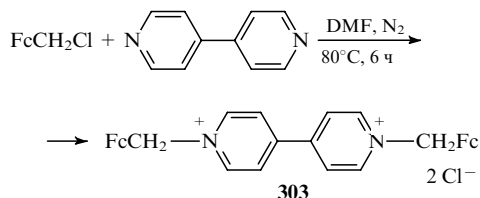
R = 2-O₂NC₆H₄, 3-O₂NC₆H₄, 4-O₂NC₆H₄, 4-MeC₆H₄, 4-HOC₆H₄, 4-Me₂NC₆H₄

1,1'-Бис(гидроксиметил)ферроцен способен алкилировать пиридин по атому азота при активации *n*-толуолсульфохлоридом или тионилхлоридом.¹⁷³ При этом в первом случае получена смешанная соль **302** (X = OTs), а во втором — дихлорид.

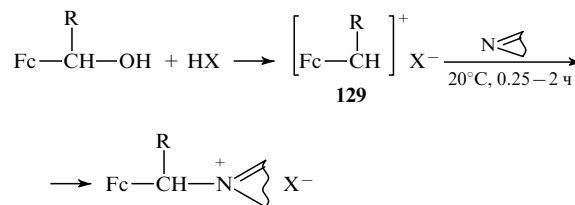


A = 4-MeC₆H₄SO₂Cl, X = OSO₂C₆H₄Me-4;
A = SOCl₂, X = Cl

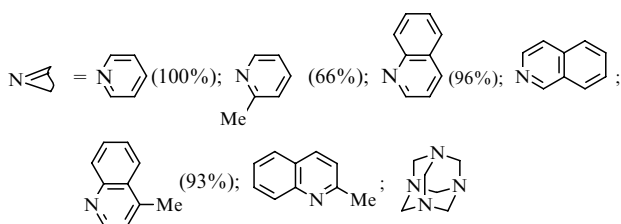
Сложной задачей считается синтез соединений, в которых фрагменты виологенов (*N,N'*-диалкил-4,4'-дипиридилов) связаны ковалентно со светочувствительными радикалами. Поэтому представляет существенный интерес работа¹⁷⁴, в которой описан способ получения виологен-металлоенов (ферроенилсодержащих виологенов) **303** и **304**, способных вытеснять водород из воды в присутствии катализаторов.



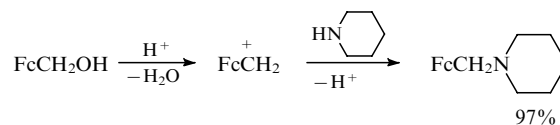
Авторы работ^{42, 45, 143, 144} исследовали реакцию гидроксиметилферроцена и 1-ферроценилэтанола с шестичленными азотистыми гетероциклами в присутствии HBF₄ или HClO₄. Найдено, что реакция протекает через стадию образования солей **129**, которые атакуют гетероциклы-нуклеофилы. Это подтверждается тем, что предварительно полученные соли гетероциклов с HX в изученных условиях не реагируют со спиртами FcCH(R)OH.¹⁴⁴



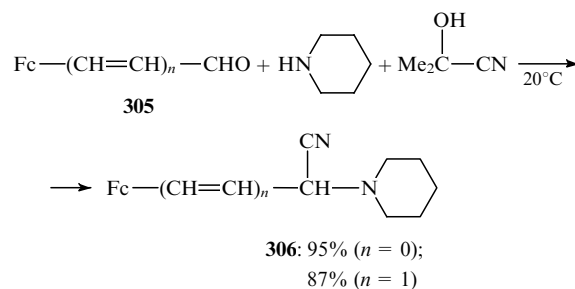
R = H, Me; X = BF₄, ClO₄;



Аналогично происходит алкилирование пиперидина гидроксиметилферроценом в присутствии кислоты.¹⁷⁵

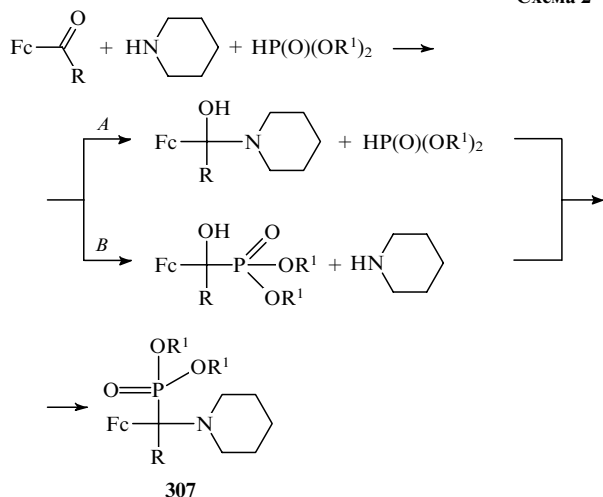


Аминали, образующиеся из альдегидов **305** и пиперидина, вступают в переконденсацию с ацетонциангидрином, давая аминонитрилы **306**.¹⁷⁶



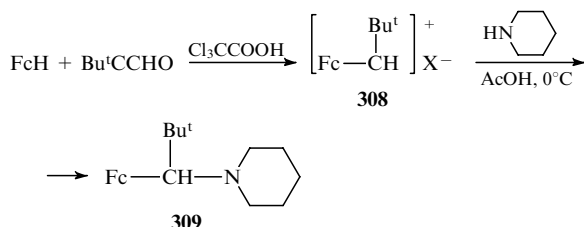
При взаимодействии альдегида **14** или кетона **23** с эфирами фосфористой кислоты и пиперидином образуются α-аминофосфонаты **307**.¹⁷⁷ Из двух возможных механизмов (A и B, схема 2) предпочтительным представляется первый, так как показано,¹⁷⁷ что пиперидин не вытесняет эфиры фосфористой кислоты из специально приготовленных α-ферроенил-α-гидроксиалкилфосфонатов (150–160°C, 10–12 ч).

Схема 2

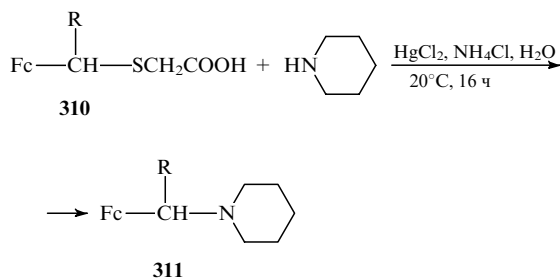


R	R ¹	Выход, %
H	Me	55
Me	Me	50
H	Et	76
Me	Et	56
H	Pr	80
Me	Pr	52
Me	Pr ⁱ	43
Me	Bu	45
Me	Bu ⁱ	45

В присутствии трихлоруксусной кислоты электрофильное замещение в ферроценовом ядре под действием триметилуксусного альдегида и последующее протонирование и дегидратация приводят к соли **308**, которая при обработке пиперидином с выходом 68% превращается в *N*-(1-ферроценил-2,2-диметилпропил)пиперидин (**309**).¹⁷⁸

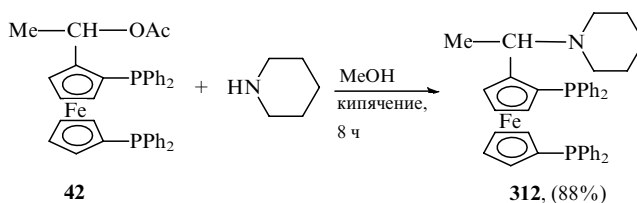


Сходным образом происходит алкилирование пиперидина α -карбокатионными интермедиатами, генерируемыми из сульфидов **310** под действием солей ртути, которое приводит к аминам **311**.¹⁷⁹

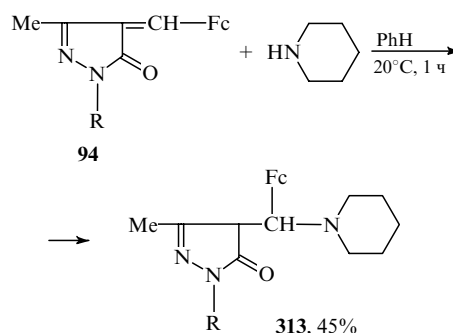


R = H (30%), Me (90%)

При кипячении в метаноле пиперидин замещает ацетил-оксигруппу в соединении **42**.³⁵

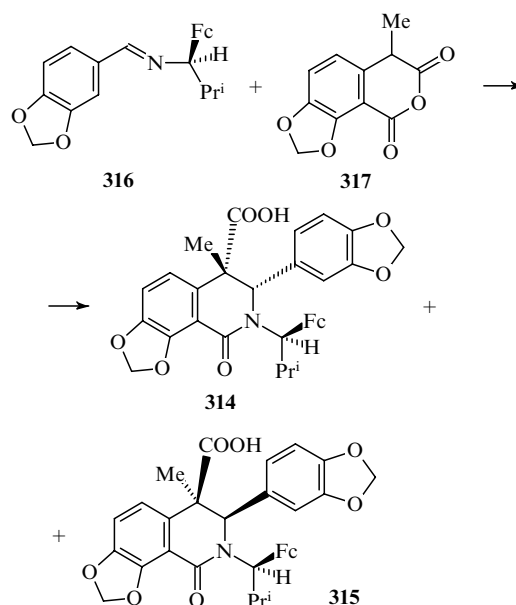


Другим способом введения пиперидильного радикала в производные ферроцена является присоединение пиперидина по Михаэлю к пиразолонам **94**, приводящее к соединениям **313** (см.⁶⁹).

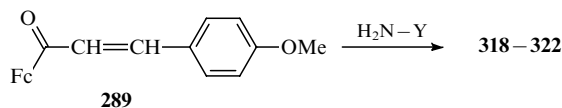


R = Ph, 2,4-(O₂N)₂C₆H₃

Смесь двух изомерных производных тетрагидроизохинолинона **314** и **315** (выходы 10 и 81% соответственно) получена в результате кипячения имина **316** и соединения **317** в бензоле в течение 82 ч.¹⁸⁰



Индийские ученые^{167,181} подробно изучили реакцию 1-ферроценоил-2-(*n*-метоксифенил)этилена с первичными аминами гетероциклического ряда и с гуанидином. Строение продуктов и выходы соединений **318**–**322** приведены в табл. 2.



Конденсацией α,β -непредельных циклических ферроцен-содержащих кетонов с тиомочевинной в присутствии щелочи в этаноле синтезированы производные дигидропиримидин-2-тиона **323**–**326** (см.¹⁸²).

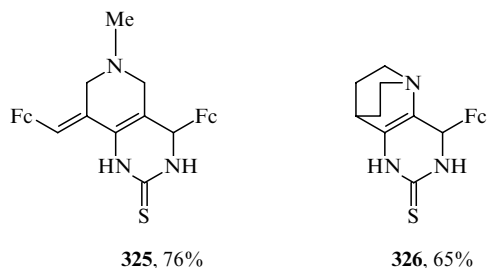
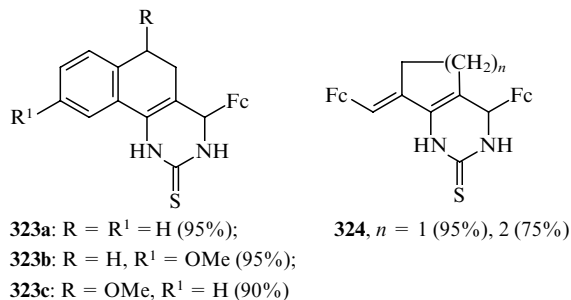
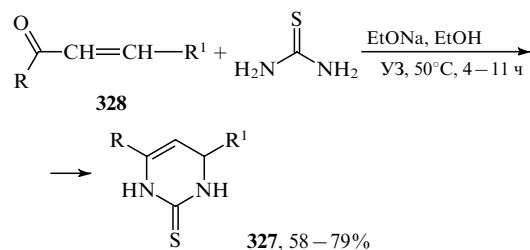


Таблица 2. Реакции 1-ферроценоил-2-(*n*-метоксифенил)этилена с азотсодержащими гетероциклическими соединениями и гуанидином.

H ₂ N–Y	Продукт	Выход, %	Ссылки
	 (318)	50	167
	 (319)	51	181
	 (320)	65	167
	 (321)	56	181
	 (322)	75	167

Примечание. Реакции проводили в кипящем этаноле в течение 18–24 ч. Радикал R в продуктах реакции — 4-MeOC₆H₄.

Ряд подобных соединений (**327**) синтезирован из кетонов **328** и тиомочевинной при облучении ультразвуком.¹⁸³



R = Fc; R¹ = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 3,4-(OCH₂O)C₆H₃;
 R = 4-MeOC₆H₄, R¹ = Fc

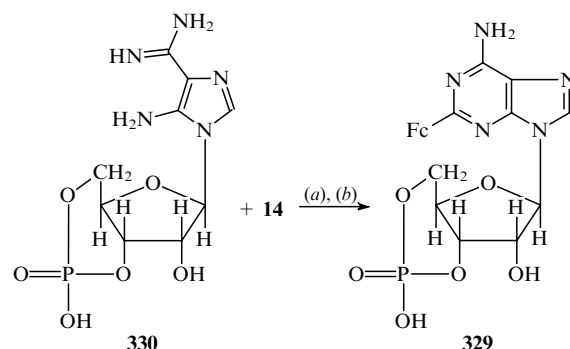
Позже^{184, 185} в эту реакцию был вовлечен более широкий круг кетонов **328** и найдены условия, в которых с выходами от 70 до 95% получают продукты **327**, где

R = Fc, R¹ = 4-Me₂NC₆H₄;
 R¹ = Fc, R = Ph, 4-FC₆H₄, 4-IC₆H₄, ,

Запатентовано получение 5-ферроценилметиленбарбитуровой кислоты (выход 94%) конденсацией барбитуровой кислоты с альдегидом **14**.¹⁸⁶

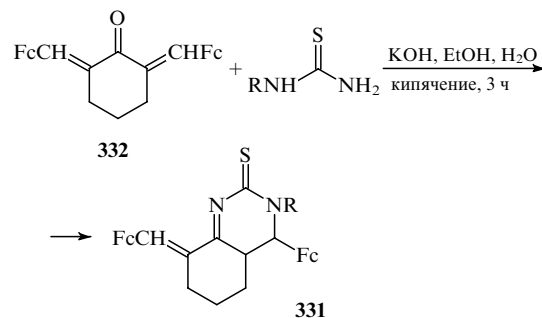
Описано¹⁸⁷ сочетание ферроценилацетилена с 5-хлормеркурпроизводными урацила, цитозина и аденина, а также соответствующих нуклеозидов, приводящее к соединениям общей формулы FcC≡C–R, где R — радикал гетероциклического основания или нуклеозида.

Производное аденозина **329** получено с выходом 19% в результате конденсации альдегида **14** с соединением **330** и последующей ароматизации под действием палладия.^{188, 189}



a: NaOH, MeOH, 20°C, 3 сут; b: Pd/C, EtOH, H₂O, 80°C

Производные дигидропиримидин-2-тиона **331** образуются с выходами 58–79% при взаимодействии кетона **332** с тиомочевинной или фенилтиомочевинной.⁶²

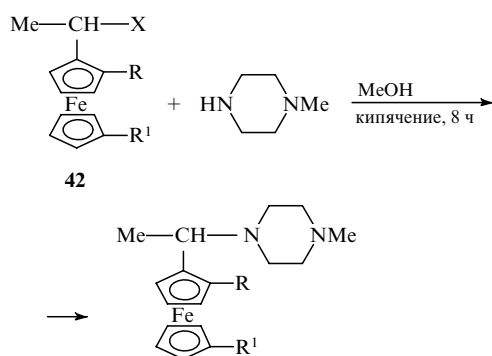


R = H, Ph

Высокомолекулярные соединения, содержащие хиноксалиновые ядра, получены поликонденсацией 1,2,4,5-тетрааминобензола или 3,4,3',4'-тетрааминодифенила с 1,1'-бис-(глиоксалил)ферроценом.

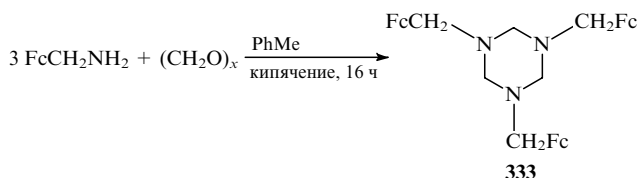
Хлорангидрид ферроценкарбоновой кислоты ацилирует пиперазин или 1-(2-аминоэтил)пиперазин (при 25°C в течение 1 сут) с образованием 1,4-бис(ферроценоил)пиперазина или 1-(2-ферроценоиламиноэтил)-4-ферроценоилпиперазина.¹⁹⁰

Производные ферроцена, содержащие пиперазиновый фрагмент, синтезированы реакцией нуклеофильного замещения группировок $N^+Me_3I^-$ или OAc в соединениях **42** при действии *N*-метилпиперазина.^{35, 36}

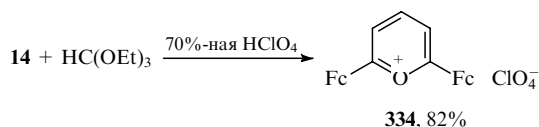


R	R ¹	X	Ссылки
P(O)Ph ₂	H	N ⁺ Me ₃ I ⁻	35
PPh ₂	PPh ₂	OAc	35, 36

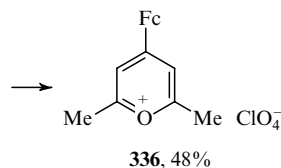
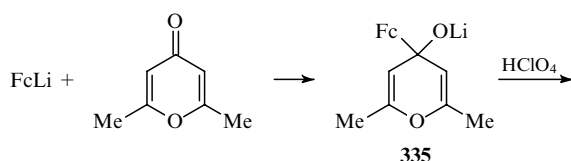
Циклоконденсацией аминотилферроцена с параформом с выходом 85% получен 1,3,5-трис(ферроценил-метил)-гексагидро-1,3,5-триазин (**333**).¹⁹¹



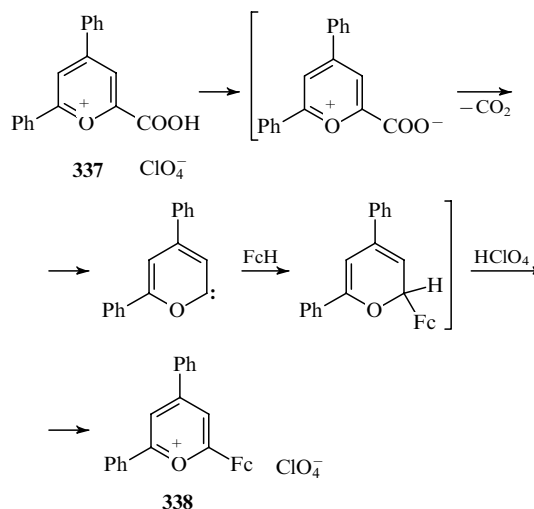
В статье¹⁴⁸ описаны два способа получения ферроценил-замещенных пирилевых солей. Реакцией альдегида **14** с ортомуравьиным эфиром в присутствии хлорной кислоты синтезирован перхлорат 2,6-диферроценилпирилия (**334**).



Другим способом — обработкой литиевого производного **335**, полученного из 2,6-диметил-4-пирона и ферроцениллития, хлорной кислотой — синтезирован перхлорат 2,6-диметил-4-ферроценилпирилия.



Термическое декарбоксилирование кислой соли **337** в кипящей уксусной кислоте в присутствии ферроцена приводит к образованию ферроценилпирилевой соли **338** (выход 47%).¹⁵⁰ Авторы предлагают механизм, включающий внедрение карбенового интермедиата по связи Fc—H.



Соль **338** была получена также в результате взаимодействия ацетилферроцена с халконом PhCH=CH—COPh в присутствии хлорной кислоты.¹⁵⁰

Взаимодействие альдегида **61** с β-дикарбонильными соединениями **339** под действием уксусного ангидрида в уксусной кислоте может приводить к различным промежуточным продуктам, которые при обработке хлорной кислотой должны превратиться в пирилевые соли **340** или **341** (схема 3). Оказалось, что обработка первичного продукта реакции ацетатом аммония дает производные 6-ферроценил-3-ацилпиридина, которые могут образовываться только из солей **341**, что доказывает протекание реакции по пути В (см.¹⁴⁷).

Синтез 4-(2-ферроценилвинил)-2,6-дифенилпирилия (**342**) был осуществлен тремя способами:¹⁴⁹ реакцией соли **343** с ферроценом (выход 55%), конденсацией перхлората 2,6-

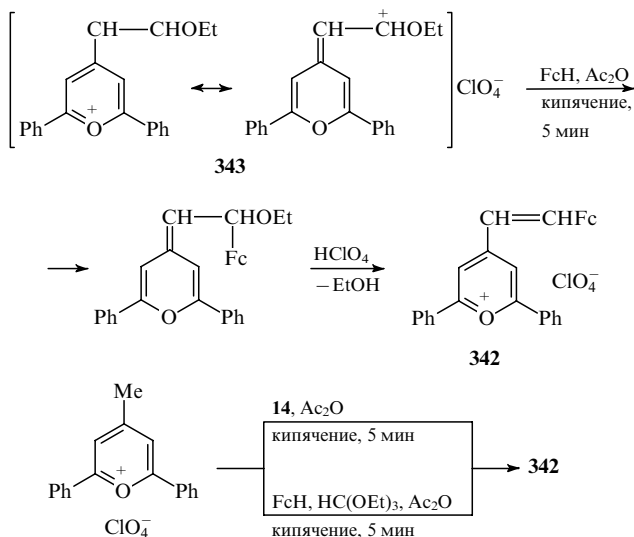
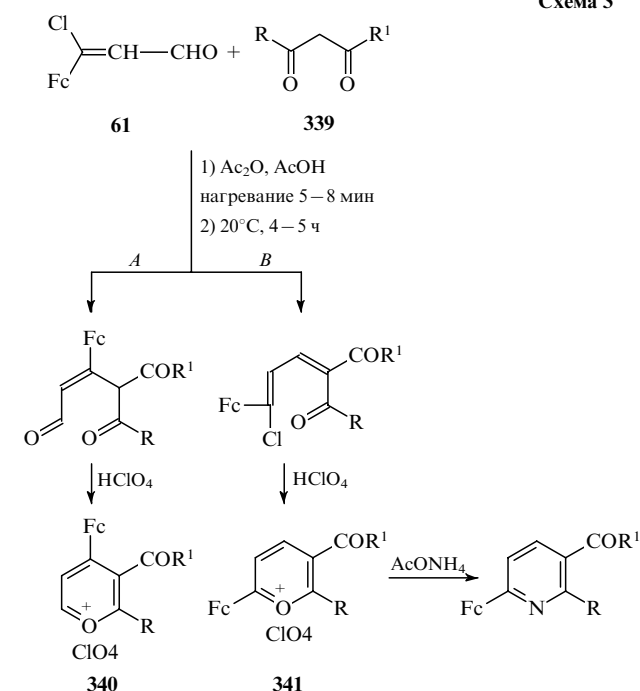


Схема 3



R	R ¹	Выход, %
Ph	Ph	100
Me	Me	100
Me	OEt	68
–CH ₂ –CMe ₂ –CH ₂ –		72

дифенил-4-метилпирилия с альдегидом **14** (выход 88%) или с ферроценом и ортомуравьиным эфиром (выход 46%).

Последним способом из перхлората 2,4,6-триметилпирилия получен перхлорат 2,6-диметил-4-(2-ферроценилвинил)пирилия (выход 52%).¹⁴⁹

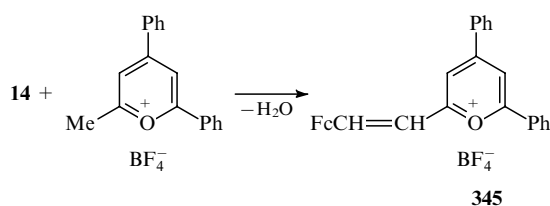
Соли 4-ферроценилпирилия **344** образуются с выходами 81–82% при кипячении соответствующих солей 2,6-дифенилпирилия с ферроценом в уксусном ангидриде.¹⁴⁹

Метильная группа в тетрафторборате 4,6-дифенил-2-

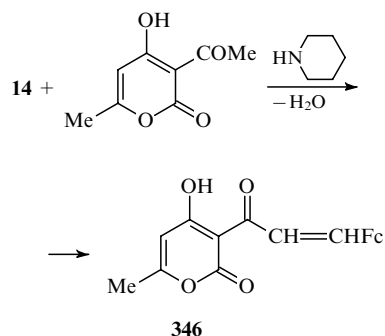


X = HSO₄, ClO₄, BF₄

метилпирилия обладает повышенной реакционной способностью и вступает в конденсацию с альдегидом **14** с образованием производного **345**.¹⁹²

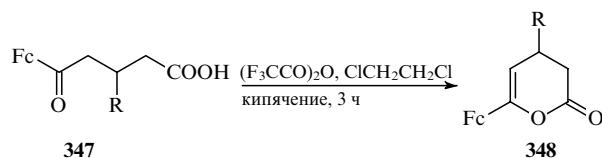


В присутствии пиперидина альдегид **14** реагирует с 3-ацетил-4-гидрокси-6-метилпироном-2, давая винилкетон **346**.¹⁹³
 3-Арил-5-ферроценил-5-оксвалериановые кислоты **347**



дегидратируются трифторуксусным ангидридом, превращаясь в производные дигидропирона **348** с выходами 92–98%.¹⁹⁴

В результате циклогидратации 1-ферроценилпентан-

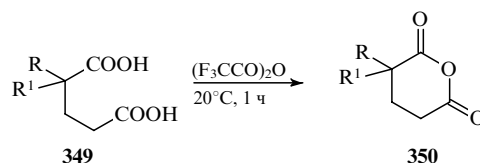


R = Ph, 4-MeOC₆H₄, 4-O₂NC₆H₄

1,5-диола образуется 2-ферроценилтетрагидропиран.⁹⁶

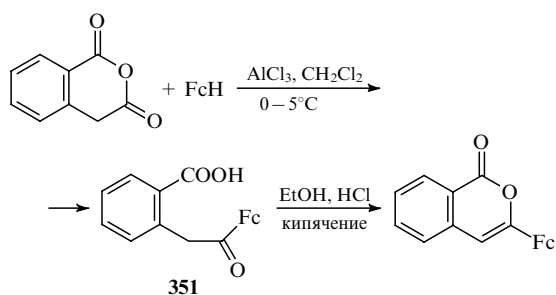
Описана дегидратация производных глутаровой кислоты **349** под действием трифторуксусного ангидрида в CH₂Cl₂ (см.¹⁰⁹) или в дихлорэтане (см.¹⁹⁵) с образованием производных **350**.

Кетокислота **351**, получающаяся в результате ацилирова-

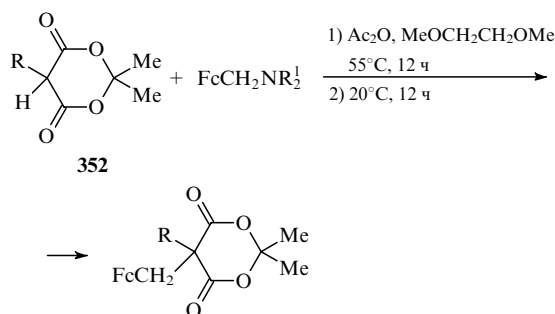


R	R ¹	Выход, %	Ссылки
FcCH ₂	H	70	109
FcCH=		98	196

ния ферроцена гомофталевым ангидридом, при кипячении с раствором HCl в этаноле превращается в 3-ферроценилизокумарин.¹⁹⁶

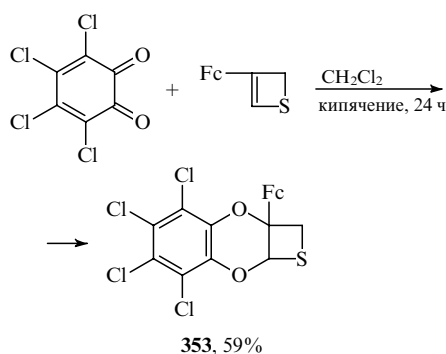


Замещение атома водорода в соединениях **352** на ферроценилметильный радикал осуществлено под действием диалкиламинотильных производных ферроцена в присутствии уксусного ангидрида.¹⁹⁷

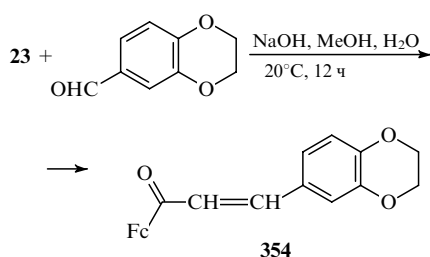


R = Me (70%), Et (66%), Ph (92%); R¹ = Me, Et

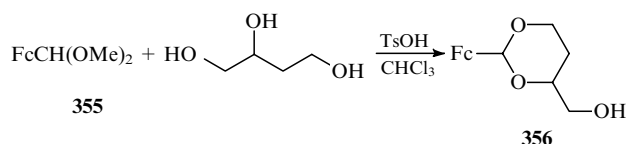
Трициклическое соединение **353**, содержащее 1,4-диоксанный фрагмент, синтезировано нагреванием 3,4,5,6-тетрахлор-*o*-бензохинона с 3-ферроценилтиетом.¹⁹⁸



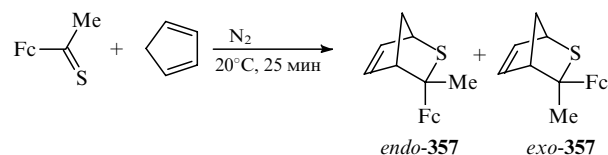
Конденсация кетона **23** с 6-формил-1,4-бензодиоксаном приводит с выходом 54% к соединению **354**.¹¹²



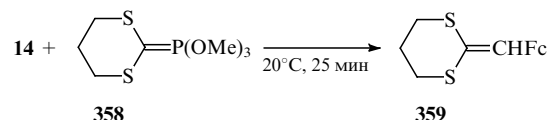
Кислотно-катализируемая перэтерификация¹⁹⁹ ацетала **355** приводит к производному 1,3-диоксана **356**.



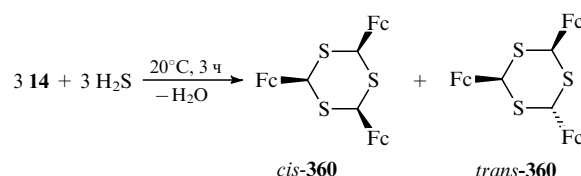
Тиоацетилферроцен выступает в роли диенофила по отношению к цикlopентадиену.²⁰⁰ Уже при комнатной температуре удается получить аддукт **357** в виде смеси *эндо*- и *экзо*-изомеров.



При олефинировании альдегида **14** илидом **358** с выходом 63% получен 2-ферроценилметилен-1,3-дитиан (**359**).²⁰¹

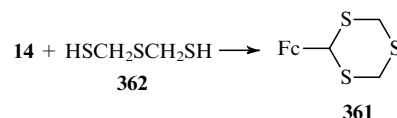


Описаны²⁰² получение и некоторые свойства изомерных *цис*- и *транс*-1,3,5-тритиациклогексанов **360**, содержащих ферроценильные заместители.

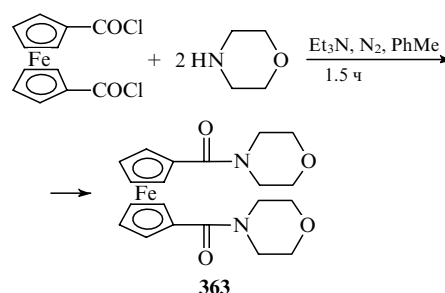


Соотношение изомеров *цис*:*транс* зависит от среды, в которой проводится реакция. В EtOH–HCl это отношение равно 5:1, в концентрированной HCl—1:4. При проведении реакции в концентрированной HCl в присутствии Na₂S₂O₃ · 5 H₂O образуется в основном *цис*-тритиан (выход 35%) и следы *транс*-изомера.²⁰²

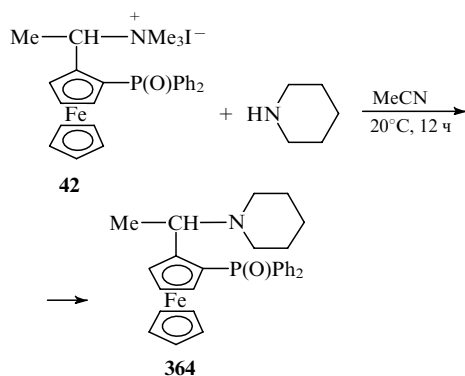
Недавно появилось сообщение²⁰³ о синтезе 2-ферроценил-1,3,5-тритиана (**361**) из альдегида **14** и бис(меркаптометил)сульфида (**362**).



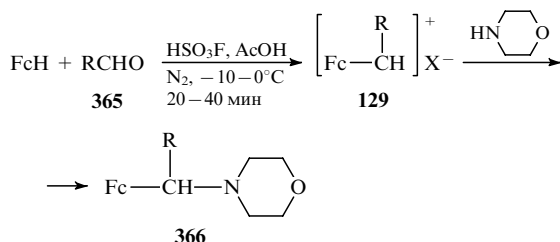
N-Ацилирование морфолина хлорангидридом ферроцен-1,1'-дикарбоновой кислоты дает диморфолид **363** (выход 83%).²⁰⁴



Четвертичная аммонийная соль **42** алкилирует морфолин, при этом происходит замещение группы N⁺Me₃I[−] на гетероциклический радикал. Продукт **364** образуется с выходом 92%.³⁵

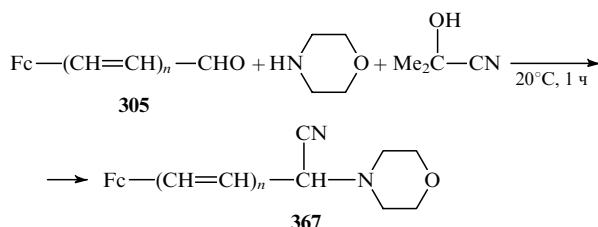


Электрофильное замещение в ферроценовом ядре под действием альдегидов **365** в суперкислых условиях приводит к солям **129** (образующимся в результате кислотно-катализируемой дегидратации промежуточных карбинолов), которые при обработке морфолином с выходами 49–59% превращаются в α -морфолинзамещенные производные ферроцена **366**.¹⁷⁸



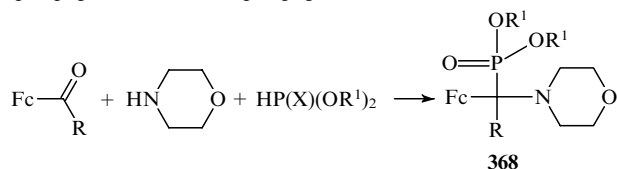
R = Prⁱ, Bu^t

Альдегиды **305** вступают в реакцию с ацетонциангидридом и морфолином, в результате чего получают аминонитрилы **367** (выходы 93–96%).¹⁷⁶



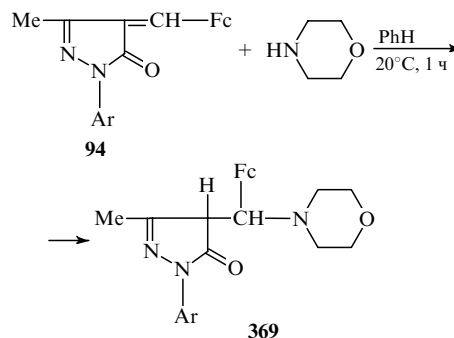
n = 0, 1

Соединения **368** синтезированы конденсацией карбонильных соединений ряда ферроцена с морфолином и эфирами фосфористой или тиофосфористой кислот.^{177, 205}



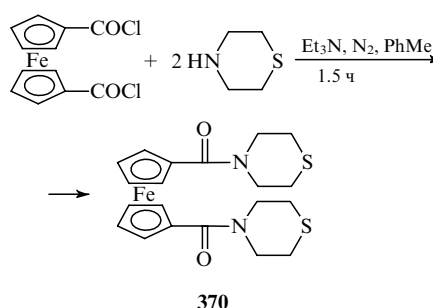
R	R ¹	X	Выход, %	Ссылки
H	Et	S	60	205
H	Me	O	55	177
H	Et	O	81	177
Me	Et	O	33	177

Присоединение морфолина к енонам **94** приводит к производным пиразолонна **369** с выходами 47–57%.⁶⁹

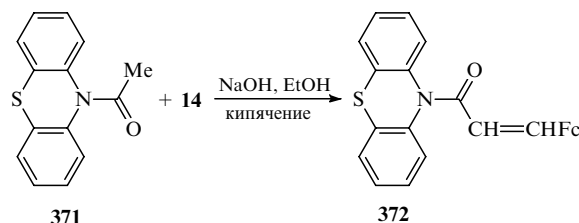


Ar = Ph, 2,4-(O₂N)₂C₆H₃

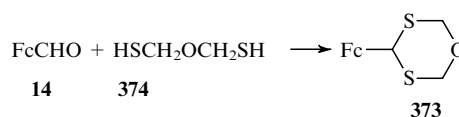
Хлорангидрид ферроцен-1,1'-дикарбоновой кислоты ацилирует тиоморфолин с образованием продукта **370** (выход 85%).²⁰⁴



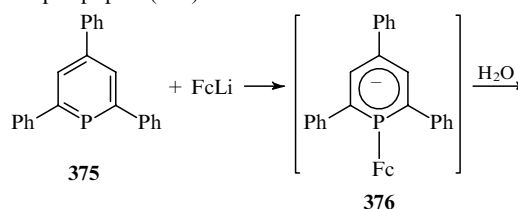
10-Ацетилфенотиазин (**371**) в присутствии спиртовой щелочи конденсируется с альдегидом **14**; продуктом реакции является непредельный амид **372**.⁶⁶

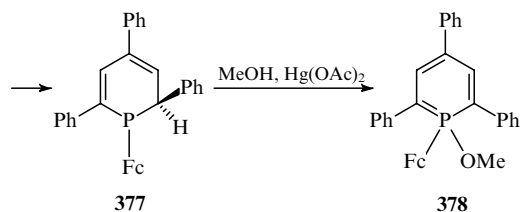


2-Ферроценил-1,3-дитиа-5-оксациклогексан (**373**) синтезирован из FcCHO и димеркаптометилового эфира (**374**).²⁰³

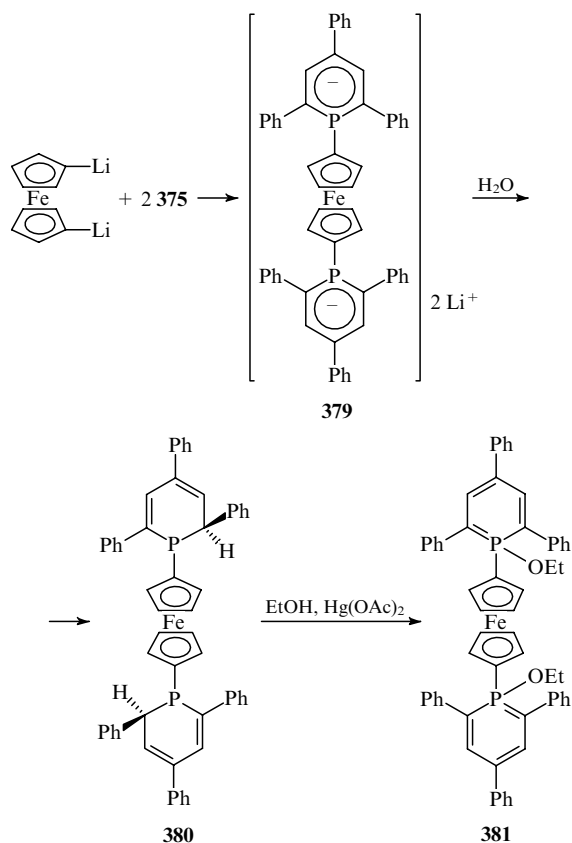


2,4,6-Трифенилфосфорин (**375**) под действием ферроцениллития образует анион **376**, который при обработке водой превращается в 2,4,6-трифенил-1-ферроценил-1,2-дигидрофосфорин (**377**). Последний в результате окислительного алкоксилрования дает 1-метокси-1-ферроценил-2,4,6-трифенилфосфорин (**378**).²⁰⁶

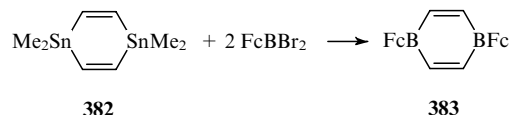




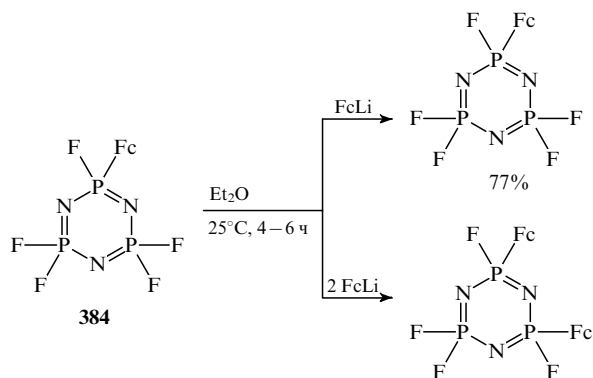
Аналогично протекает взаимодействие фосфорина **375** с 1,1'-дилитийферроценом.²⁰⁶ Дифосфорилированный ферроцен **379** при действии воды превращается в дигидрофосфорин **380**, который после обработки ацетатом ртути в этаноле превращался в соединение **381**.



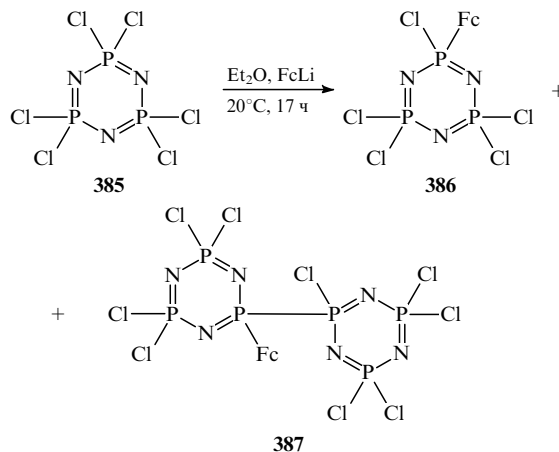
Переметаллирование 1,1,4,4-тетраметил-1,4-дистанна-циклогекса-2,5-диена (**382**) под действием ферроценил(дибром)борана приводит к 1,4-диферроценил-1,4-диборациклогекса-2,5-диену (**383**).²⁰⁷



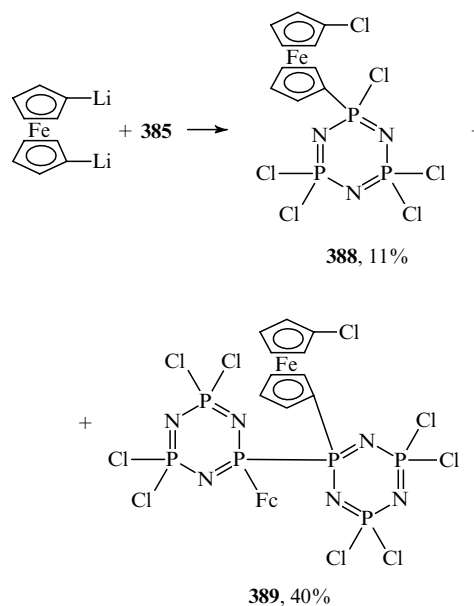
В 2,2,4,4,6,6-гексафторциклотрифосфазене (**384**) действием ферроцениллития можно заменить один²⁰⁸ или два атома фтора²⁰⁹ на ферроценильные радикалы.



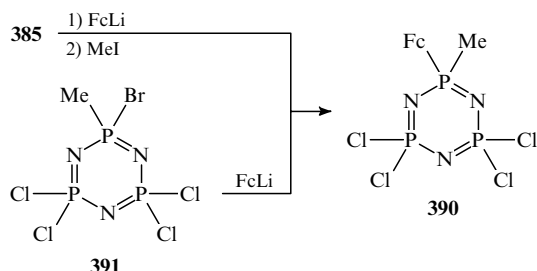
В реакции ферроцениллития с 2,2,4,4,6,6-гексахлорциклотрифосфазеном (**385**) кроме продукта монозамещения **386** (выход 31%) получено соединение **387** (выход 20%), образующееся, очевидно, в результате взаимодействия продукта **386** с исходным фосфазеном **385**.²⁰⁹



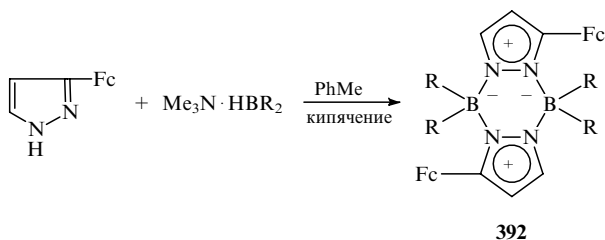
Более сложно протекает взаимодействие гексахлорпроизводного **385** с 1,1'-дилитийферроценом: продукты реакции **388** и **389** содержат гетероциклический заместитель лишь в одном из колец ферроцена.²⁰⁹



В той же работе описаны два способа синтеза 2,2,6,6-тетрахлор-4-ферроценил-4-метилциклотрифосфазена (**390**): действием иодметана на продукт реакции FcLi с гексахлорпроизводным **385** или реакцией 2,2,6,6-тетрахлор-4-бром-4-метилциклотрифосфазена (**391**) с FcLi .

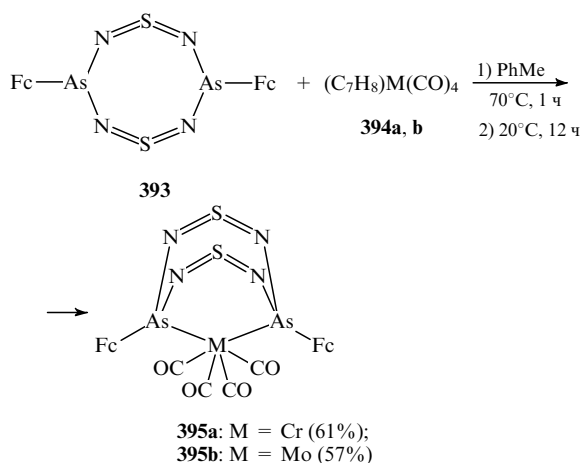


Интересные и необычные гетероциклические соединения — пиразоболы (**392**) — синтезированы реакцией 3-ферроценилпиразола с триметиламин-бораном или триметил-амин-диэтилбораном в кипящем толуоле.⁵⁷



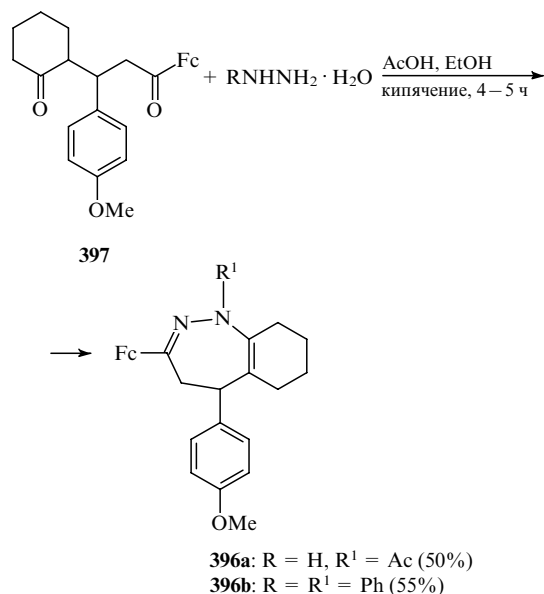
R	Продолжительность реакции, ч	Выход, %
H	1	—
Et	8	35

При взаимодействии диферроценилдитиатетразадиярсцина (**393**) с норборнадиехромтетракарбонилем (**394a**) или норборнадиемольбдентетракарбонилем (**394b**) образуются комплексы тетракарбонил(диферроценилдитиатетразадиярсцин)хрома(0) (**395a**) и -молибдена(0) (**395b**).¹⁵

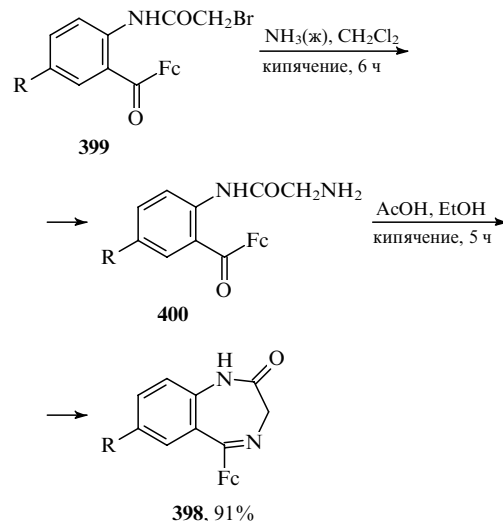


VI. Соединения, содержащие гетероциклы с числом атомов более шести

Описано¹⁸¹ получение производных дигидро-1,2-дiazепина (**396a, b**) из diketона **397** под действием гидразина или фенилгидразина.

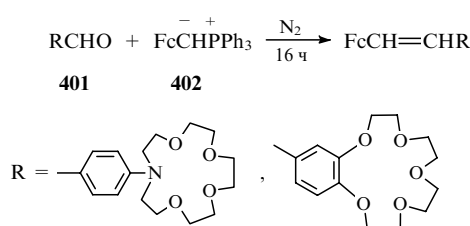


Производные 1,3-дигидробензо-1,4-дiazепин-2-она **398** синтезированы в две стадии: обработкой кетоамидов **399** жидким аммиаком с последующей циклизацией образующихся аминокетонов **400**.²¹⁰

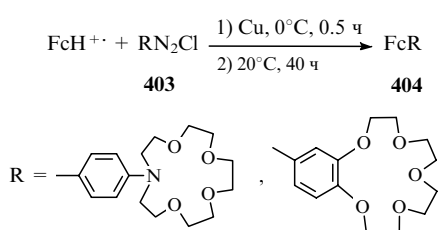


R = H, I

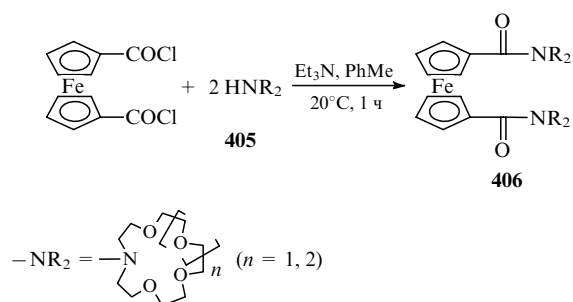
Введение ферроценилвинильного фрагмента (по Виттигу) в производные краун-эфиров **401** осуществляли²¹¹ действием иллада **402** в инертной атмосфере в отсутствие света.



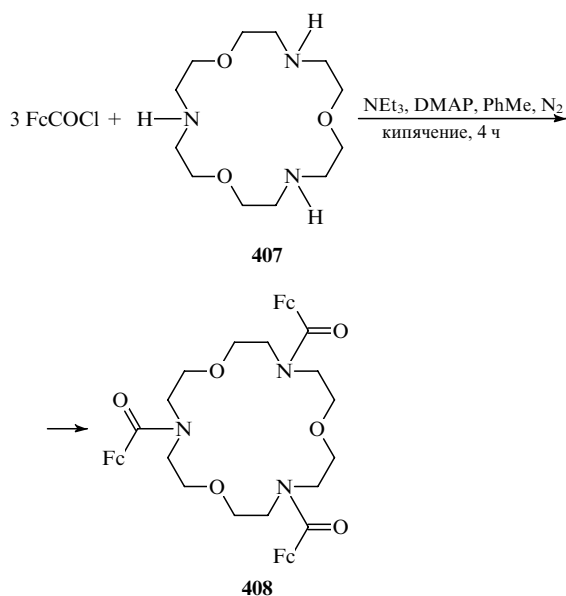
Сочетанием ферроцений-катиона с солями диазония **403** синтезированы краун-эфир **404**, содержащие ферроценильный заместитель (выходы 25–30%).²¹²



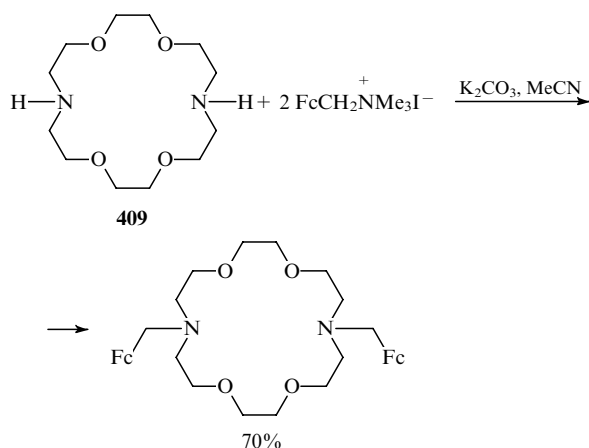
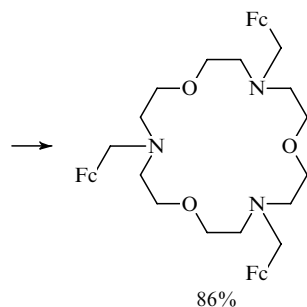
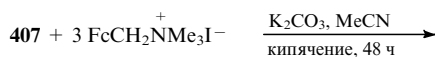
Производные ферроцена **406**, содержащие два краун-эфирных фрагмента в молекуле, образуются с выходами 80–85% в результате ацилирования аза-краун-эфиров **405** дихлорангидридом ферроцен-1,1'-дикарбоновой кислоты в присутствии триэтиламина.²¹³



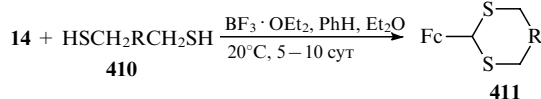
Три ферроценоильных радикала введены в триаза-краун-эфир **407** действием хлорангидрида ферроценкарбоновой кислоты в присутствии триэтиламина и 4-диметиламинопиридина (DMAP) (выход продукта **408** составил 85%).²¹⁴



Аза-краун-эфиры **407** и **409** гладко алкилируются иодидом триметил(ферроценилметил)аммония, давая соответствующие ферроценилметилзамещенные макроциклы.²¹⁴



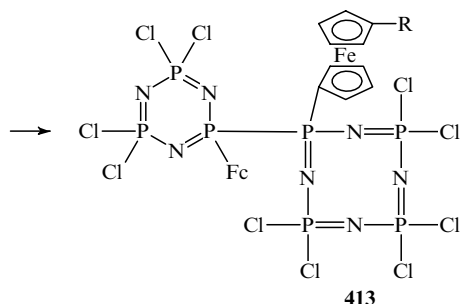
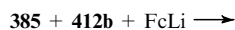
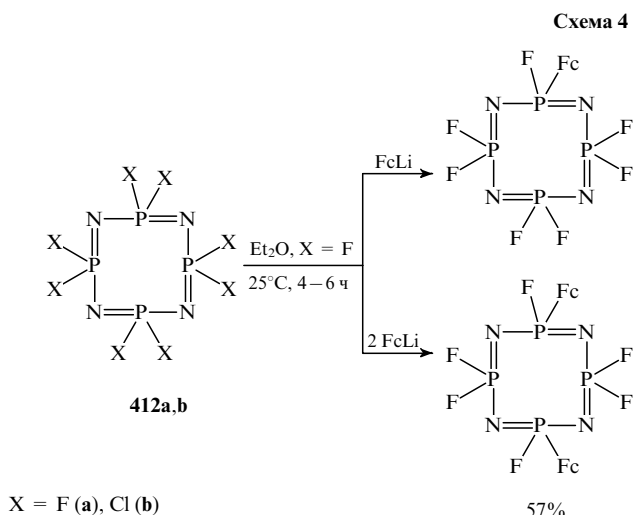
Ферроценилзамещенные краун-эфиры **411**, содержащие в цикле атомы кислорода и серы, получены из альдегида **14** ацетализацией с бисмеркаптопроизводными **410** в присутствии кислот Льюиса.^{203, 215, 216}



R	Выход, %
OCH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ O	—
CH ₂ OCH ₂	84
CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂	72
CH ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₂	92
CH ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₂	62
CH ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) ₄ CH ₂	64
CH ₂ SCH ₂	31
CH ₂ OCH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ OCH ₂	78
CH(OH)CH(OH)(CH ₂) ₂	—
CH ₂ SCH ₂	—

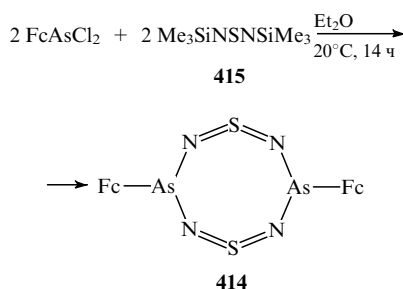
В результате реакции 2,2,4,4,6,6,8,8-октафторциклотетрафосфазена (**412a**) с ферроцениллитием образуются продукты замещения одного или двух атомов фтора на радикалы Fc (схема 4).^{208, 209}

При обработке ферроцениллитием смеси гексахлорциклотрифосфазена (**385**) и октахлорциклотетрафосфазена (**412b**) образуются соединения **413**, содержащие в молекуле циклотрифосфазеновый и циклотетрафосфазеновый фрагменты.²¹⁷



R = H, Cl

Диферроценилдитиатетразидиарсоцин (**414**) синтезирован с выходом 73% из дихлор(ферроценил)арсина и соединения **415**.¹⁵



VII. Биологическая активность и применение гетерилферроценов

Найдено, что многие гетерилферроцены проявляют биологическую активность. Так, ферроценилсодержащие производные 6-аминопенициллановой или 7-аминоцефалоспоровой кислот рекомендуются как эффективные антибиотики и ингибиторы β-лактамазы.^{218, 219} Тетрафторбораты производных бензотиазолия ингибируют рост стафилококков и стрептококков, а также дрожжевых грибов рода *Candida*.¹⁴³ Противомикробную активность как к грамположительным, так и к грамотрицательным микроорганизмам проявляют производные ферроцена, содержащие в молекуле фрагменты диэтиловых эфиров фосфоновой и тиофосфоновой кислот и морфолина¹⁷⁷ или 1,3,4-триазола,²⁰⁵ а также ядро тиафена и 1,3-тиазолидин-2-она.¹³⁹

3-Ферроценил-1-(фурил-2)циклопент-1-ен запатентован в качестве средства против анемии, вызываемой недостатком железа в организме.¹⁰⁶ Проявляет активность против ряда бактерий продукт конденсации 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазина с динатриевой солью ферроценил-1,1'-дикарбоновой кислоты.²²⁰

В состав бессеребряных светочувствительных композиций и материалов часто входят комплексы с переносом заряда (КПЗ). Имеются указания на получение КПЗ на основе сополимера винилферроцена с *N*-винилкарбазолом и 2,4,7-тринитрофлуоренона,²²¹ а также на основе 3-ферроценил-4-циано(или фенил)изоксазолинов и CBr_4 (см.^{131, 222}). В качестве компонентов бессеребряных светочувствительных композиций рекомендованы¹⁹² продукты конденсации FcCHO с производными бензотиазола или с 1,3-тиазолидин-2,4-дионом. Соединения, содержащие группировки $\text{FcCH}=\text{CH}$ и ядра 1,3,4-оксадиазола могут применяться как электрофотографические материалы.¹³⁷ Производные 2,3-бис(2-ферроценилвинил)хиноксалина являются электрофотографическими полупроводниками и используются в композициях для изготовления эффективных и долговечных печатных плат, позволяющих получать многие тысячи отпечатков.²²³

Иодид 2-ферроценил-1,4-диметил-5,6-бензохинолиния служит красителем для полиамидных и полиэфирных волокон.¹⁶⁴ В качестве цианиновых красителей-сенситизаторов рекомендованы^{17, 69, 70} производные ферроцена, содержащие хинолиновые и пиразолиновые ядра. Описаны ферроценилсодержащие цианиновые красители, в молекуле которых имеется фрагмент индольного ядра.⁴⁸

Гетерилферроцены применяются как модификаторы, улучшающие эксплуатационные характеристики ракетных топлив и взрывчатых составов. *N*-Ферроценилметилпириролин был использован как добавка, улучшающая баллистические и механические характеристики ракетных топлив.^{31, 32} Для регуляции скорости горения ракетных топлив на основе NH_4ClO_4 могут применяться 1,4-бис(*N*-ферроцепоил)пиперазин и аналогичные соединения,¹⁹⁰ 2-ферроценилтетрагидрофуран²²⁴ и 1-изопропенил-2-ферроцепоилкарборан.²²⁵ В качестве катализатора горения ракетного топлива предложен 2-ферроценил-2-(гидроксипропил)тетрагидрофуран.¹⁰² 2-Ферроценилтетрагидрофуран повышает скорость горения ракетного топлива и его к.п.д. (см.²²⁶). 5-Ферроценилметилбарбитуровая кислота является катализатором горения взрывчатых составов на основе нитрамин.¹⁸⁶

Интересными в плане практического использования являются краун-эфиры, содержащие ферроценильный радикал.^{212, 213, 216}

Полимеры, полученные конденсацией фурфурола с ферроценом в присутствии AlCl_3 , предлагается использовать в качестве термо- и радиационностойких покрытий, клеев, изоляторов.²²⁸ Тетрафторборат 2,4-дифенил-6-(2-ферроценилвинил)пирилия запатентован как краситель-отвердитель желатины в фотографических композициях.¹⁹² Полимер, образующийся при нагревании ферроценилдигидробензофуранона в присутствии ZnCl_2 или AlCl_3 , имеет хорошую термическую устойчивость и может использоваться во многих областях: как покрытие, клей, изолятор, ионообменная смола, катализатор горения, в качестве пленок, устойчивых к облучению, ингибитора старения силиконовых каучуков и других эластомеров.²²⁸

Производные изоксазолина, содержащие в положении 3 ферроценилалкильные радикалы, проявляют пестицидную, гербицидную, акарицидную, фунгицидную активность, являются регуляторами роста растений.¹³¹ Имеется сообщение²²⁹ о том, что производное 4,5-дифенилоксазола, содержащее в положении 2 группировку $\text{NHN}=\text{CHFc}$, можно применять против растительных вирусов.

Литература

1. T.J.Kealy, P.L.Pauson. *Nature (London)*, **168**, 1039 (1951)
2. J.W.Huffman, D.J.Rabb. *J. Org. Chem.*, **26**, 3588 (1951)
3. F.D.Popp, E.B.Moynahan. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **13**, 1 (1971)
4. H.Volz, H.Kowarsch. *Heterocycles*, **7**, 1319 (1977)
5. Г.А.Швехгеймер. *Химия гетероцикл. соединений*, 147 (1991)
6. R.A.Abramovitch, C.I.Azogu, R.G.Sutherland. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 134 (1971)
7. G.Schmitt, P.Klein, W.Ebertz. *J. Organomet. Chem.*, **234**, 63 (1982)
8. F.Li, G.Ning, A.He. *Huaxue Shiji*, **7**, 291 (1985); *Chem. Abstr.*, **105**, 24418 (1986)
9. Zh.Bian, F.Li. *Chem. J. Chin. Univ.*, **7**, 701 (1986); *Chem. Abstr.*, **107**, 59206 (1987)
10. Zh.Bian, G.Li, G.Wen, Sh.Wu. *Huaxue Shiji*, **15**, 73 (1993); *Chem. Abstr.*, **119**, 139471 (1993)
11. С.Л.Сосин, В.П.Алексеева, М.Д.Литвинова, В.В.Коршак, А.Ф.Жигач. *Высокомолекулярные соединения. Сер. В*, **18**, 164 (1973)
12. J.P.Sevenair, D.H.Lewis, B.W.Ponder. *J. Org. Chem.*, **37**, 4061 (1972)
13. A.J.Meyers, M.E.Ford. *Tetrahedron Lett.*, 2861 (1975)
14. A.J.Meyers, M.E.Ford. *J. Org. Chem.*, **41**, 1735 (1976)
15. C.Sprang, F.T.Edelmann, M.Noltemeyer, H.W.Roesky. *Chem. Ber.*, **122**, 1247 (1989)
16. Kh.M.Hassan. *Z. Naturforsch.*, **33**, 1508 (1978)
17. Kh.M.Hassan, M.A.El-Maghraby, H.S.El-Kashef. *Indian J. Chem. B, Org. Ind. Med.*, **16**, 326 (1978)
18. M.A.Abbady, Kh.M.Hassan, M.A.El-Maghraby. *Indian J. Chem. B, Org. Ind. Med.*, **16**, 499 (1978)
19. Kh.M.Hassan, S.R.El-Ezbawy, A.A.Abdel-Wahab. *J. Indian Chem. Soc.*, **56**, 290 (1979)
20. Kh.M.Hassan, M.A.Abbady. *Indian J. Chem. B, Org. Ind. Med.*, **18**, 44 (1979)
21. Th.C.Sedergen, D.C.Dittmer. *J. Org. Chem.*, **52**, 695 (1987)
22. T.L.Rose, A.B.Kon. *Inorg. Chem.*, **32**, 781 (1993)
23. N.H.Nemeroff, M.E.McDonnell, J.M.Axsten, L.J.Buckley. *Synth. Commun.*, 3271 (1992)
24. M.Puciova, P.Ertl, S.Toma. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **59**, 175 (1994)
25. А.Н.Несмеянов, Н.Н.Седова, В.А.Сазонова, Л.С.Бородин. *Докл. АН СССР*, **207**, 617 (1972)
26. А.Н.Несмеянов, В.А.Сазонова, Н.Н.Седова, Е.Н.Стахеева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2141 (1979)
27. M.Sato, S.Ebine. *Synthesis*, 472 (1981)
28. S.Toma, J.Federic, E.Solcaniova. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **46**, 2531 (1981)
29. T.Inagaki, M.Hunter, X.Q.Yang, T.A.Skotheim, Y.Okamoto. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 126 (1988)
30. A.Haimerl, A.Merz. *Angew. Chem.*, **98**, 179 (1986)
31. Пат. 3925410 США; *Chem. Abstr.*, **84**, 59752 (1976)
32. Пат. 3765965 США; *Chem. Abstr.*, **80**, 61709 (1974)
33. M.Th.Wu, G.S.Shaw, Ch.J.Jong, J.J.Liang, C.S.Hsu. *J. Organomet. Chem.*, **297**, 205 (1985)
34. J.A.Connor, J.P.Lloyd. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 17 (1973)
35. T.Hayashi, T.Mise, M.Fukushima, M.Kagotani, N.Nagashima, Y.Namada, A.Matsumoto, S.Kawakami, M.Komishi, K.Yamamoto, M.Kumada. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1138 (1980)
36. M.Kumada, T.Hayashi, T.Mise, A.Katsumora, N.Nagashima, M.Fukushima. *Kenkyu Hokoku-Asahi Garasu Kogyo Gijitsu Shou-reikai*, **37**, 69 (1980); *Chem. Abstr.*, **96**, 85708 (1982)
37. H.Falk, K.Grubmayr, O.Hofer. *Monatsch. Chem.*, **106**, 301 (1975)
38. H.Falk, K.Grubmayr, O.Hofer, F.Neufinger. *Monatsch. Chem.*, **106**, 991 (1975)
39. J.Huang, H.Jiang, Yu.Huang. *J. Organomet. Chem.*, **419**, 337 (1991)
40. J.Meng, D.Du, Yo.Wang, R.Wang, H.Wang. *Chin. Chem. Lett.*, **3**, 247 (1992); *Chem. Abstr.*, **117**, 69988 (1992)
41. В.И.Боев, А.В.Домбровский. *Журн. общ. химии*, **52**, 1693 (1982)
42. В.И.Боев, М.С.Любич, С.М.Ларина. *Журн. орг. химии*, **21**, 2195 (1985)
43. Н.С.Кочеткова, В.И.Боев, Л.В.Попова, В.Н.Бабин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1397 (1985)
44. В.И.Боев, А.В.Домбровский. *Журн. общ. химии*, **54**, 1863 (1984)
45. В.И.Боев, А.В.Домбровский. *Журн. общ. химии*, **57**, 938 (1987)
46. F.D.Popp, B.F.Donigan. *J. Pharm. Sci.*, **68**, 519 (1979)
47. A.M.El-Khawaga, Kh.M.Hassan, A.A.Khalaf. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **36**, 119 (1981)
48. В.И.Боев, А.В.Домбровский. *Журн. общ. химии*, **54**, 1617 (1984)
49. В.И.Боев, М.С.Любич. *Журн. орг. химии*, **19**, 1066 (1983)
50. А.Н.Чехлов, В.Н.Соловьев, А.Н.Пушин, В.А.Сазонова, Е.И.Климова, И.В.Мартынов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 701 (1986)
51. А.Н.Пушин, Е.И.Климова, В.А.Сазонова. *Журн. общ. химии*, **57**, 1102 (1987)
52. E.S.Schmidt, Th.S.Calderwood, Th.C.Bruice. *Inorg. Chem.*, **25**, 3718 (1986)
53. V.N.Babin, Yu.A.Belousov, V.V.Gumenyuk, V.V.Materikova, R.B.Salimov, N.S.Kochetkova. *J. Organomet. Chem.*, **214**, C13 (1983)
54. Г.А.Швехгеймер, В.И.Зволинский, М.Литим, П.Б.Терентьев. *Металлоорг. химия*, **5**, 376 (1992)
55. Б.В.Поляков, В.П.Твердохлебов, И.В.Целинский, Н.М.Бакстова, Г.М.Фролова. *Журн. общ. химии*, **53**, 2046 (1983)
56. Y.Zhou, Yu.Lui. *Lazhou Daxue Xuebao Z.K.*, **21**, 105 (1985); *Chem. Abstr.*, **106**, 50382 (1987)
57. K.Niedenzu, J.Serwatowski, S.Trofimenko. *Inorg. Chem.*, **30**, 524 (1991)
58. M.Lacan, R.Sarac-Arneri. *Croat. Chem. Acta*, **43**, 215 (1971)
59. M.Lacan, V.Rapic. *Croat. Chem. Acta*, **44**, 317 (1972)
60. N.Oda, T.Osaki, Sh.Nagai, I.Ito. *Chem. Pharm. Bull.*, **26**, 359 (1978)
61. Е.И.Климова, В.Н.Постнов, В.А.Сазонова. *Докл. АН СССР*, **263**, 358 (1982)
62. А.М.Осман, Kh.M.Hassan, M.A.El-Maghraby. *Indian J. Chem.*, **14B**, 282 (1976)
63. Kh.M.Hassan, M.M.Aly, G.M.El-Nagkar. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **29**, 515 (1979)
64. А.Н.Несмеянов, В.А.Сазонова, В.Н.Постнов, А.М.Баран, Я.А.Ангелюк, Б.А.Сурков. *Докл. АН СССР*, **241**, 1099 (1978)
65. А.Н.Несмеянов, В.Н.Постнов, Е.И.Климова, В.А.Сазонова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 239 (1979)
66. М.А.Эл-Магхраби, Kh.M.Hassan. *J. Indian Chem. Soc.*, **53**, 1030 (1976)
67. Kh.M.Hassan, Z.H.Khalil. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **34**, 1326 (1979)
68. А.Н.Несмеянов, В.Н.Постнов, А.М.Баран, В.А.Сазонова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 222 (1981)
69. Kh.M.Hassan. *J. Indian Chem. Soc.*, **53**, 1185 (1976)
70. А.М.Осман, М.С.Юсеф, Kh.M.Hassan. *J. Prakt. Chem.*, **320**, 857 (1978)
71. Sh.Sh.Chen. *J. Organomet. Chem.*, **202**, 183 (1980)
72. D.Heydenhauss, C.-R.Kramer, G.Jaenecke. *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **267**, 33 (1986)
73. И.Ю.Козак, Г.Н.Ященко, А.К.Шейкман. *Химия гетероцикл. соединений*, 996 (1984)
74. В.И.Овчаренко, А.В.Подоплелов. *Металлоорг. химия*, **2**, 1136 (1989)
75. Yo.Nakamura, N.Koda, H.Imamura. *Chem. Lett.*, 69 (1991)
76. Э.Э.Витталь, В.И.Боев. *Журн. орг. химии*, **13**, 2059 (1977)
77. А.И.Тутубалина. В кн. *Нефть и газ и их продукты. (Тр. МИНХГП им. И.М.Губкина)*. Москва, 1971. С.178
78. В.И.Боев, П.М.Бетанкоурт, Л.В.Попова, В.Н.Бабин. *Журн. общ. химии*, **61**, 1651 (1991)
79. Г.А.Швехгеймер, В.Д.Тюрин, А.И.Тутубалина. В кн. *Нефть и газ и их продукты. (Тр. МИНХГП им. И.М.Губкина)*. Москва, 1971. С.84
80. Н.С.Наметкин, Г.А.Швехгеймер, В.Д.Тюрин, А.И.Тутубалина, Т.Н.Кошелева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1567 (1971)
81. Н.С.Наметкин, Г.А.Швехгеймер, В.Д.Тюрин, Х.М.Хассан, В.И.Иванов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 478 (1972)
82. Х.М.Хассан, В.Д.Тюрин, Н.С.Наметкин, Г.А.Швехгеймер. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1590 (1971)
83. Х.М.Хассан. Дис. канд. хим. наук. МИНХ и ГП, Москва, 1971
84. А.М.Осман, Kh.M.Hassan, Zh.H.Khalil, V.D.Turin. *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **26**, 71 (1976)
85. S.Kaluz, S.Toma. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **51**, 2199 (1986)
86. D.Villemin, M.Richard. *Synth. Commun.*, **17**, 283 (1987)

87. H.Wu, Yu.Zhang, Yo.Hu, Sh.Wu. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24**, 1121 (1994); *Chem. Abstr.*, **121**, 205609 (1994)
88. А.В.Сочивко, В.П.Твердохлебов, И.В.Целинский. *Журн. орг. химии*, **22**, 206 (1986)
89. В.П.Твердохлебов, И.В.Целинский, Н.Ю.Васильева. *Журн. орг. химии*, **14**, 1056 (1978)
90. В.П.Твердохлебов, И.В.Целинский, Н.Ю.Васильева, Б.В.Поляков, Г.М.Фролова. *Журн. орг. химии*, **16**, 218 (1980)
91. Л.В.Снегур, В.И.Боев, В.Н.Бабин, М.Х.Джафаров, А.С.Бацанов, Ю.С.Некрасов, Ю.Т.Стручков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 554 (1995)
92. И.Ю.Широбоков, А.В.Сачивко, В.П.Твердохлебов, В.А.Островский, И.В.Целинский, Т.И.Колдобский. *Журн. орг. химии*, **22**, 1763 (1986)
93. А.В.Сачивко, В.П.Твердохлебов, И.В.Целинский. *Журн. орг. химии*, **22**, 1112 (1986)
94. К.Н.Dotz, R.Dietz, D.Neugenbaer. *Chem. Ber.*, **112**, 1486 (1979)
95. N.A.Lewis, Bh.Patel, P.S.White. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1367 (1983)
96. A.Ratajczak, B.Czech, B.Misterkiewicz, A.Priorko, H.Zyzik. *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chem.*, **24**, 775 (1976)
97. Л.П.Асатиани, И.М.Гвердцители. *Сообщ. АН ГССР*, **85**, 369 (1977)
98. W.E.Watts. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 804 (1976)
99. M.Hisatome, S.Koshikawa. *Chem. Lett.*, 789 (1975)
100. M.Hisatome, S.Koshikawa, K.Chimura, H.Hasimoto, K.Yamakawa. *J. Organomet. Chem.*, **145**, 225 (1978)
101. W.P.Norris. *J. Org. Chem.*, **43**, 2200 (1978)
102. Пат. 3968126 США; *Chem. Abstr.*, **85**, 124161 (1976)
103. M.Salisova, S.Toma, E.Solcaniova. *J. Organomet. Chem.*, **327**, 77 (1981)
104. Ch.Guillon, P.Vierling. *J. Organomet. Chem.*, **464**, C42 (1994)
105. H.Uysal, M.B.Gautheron. *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, **278**, 1297 (1974)
106. Пат. 2453977 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **83**, 114640 (1975)
107. A.L.J.Beckwith, R.A.Jackson, R.W.Longmore. *Aust. J. Chem.*, **45**, 857 (1992)
108. D.Touchard, R.Dabard. *Bull. Soc. Chim. Fr., Pt. 2*, 2567 (1975)
109. V.Rapic, L.Korontos. *J. Organomet. Chem.*, **260**, 219 (1984)
110. M.Lacan, V.Rapic. *Croat. Chim. Acta*, **51**, 325 (1978)
111. G.Falsone, B.Spur, W.Peters. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **38**, 493 (1983)
112. Э.Э.Витталь, А.В.Домбровский. *Журн. общ. химии*, **46**, 623 (1976)
113. L.Tataru, J.Mazilu, M.Vata, T.Lixandru, C.J.Simonescu. *J. Organomet. Chem.*, **214**, 107 (1981)
114. Я.М.Паушкин, А.М.Шевчик. *Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук*, 95 (1973)
115. A.Ratajczak, B.Czech. *Rocz. Chem.*, **51**, 1735 (1977)
116. Я.М.Паушкин, А.М.Шевчик, Л.П.Романовская. *Докл. АН СССР*, **214**, 114 (1974)
117. Пат. 3703771 США; *Chem. Abstr.*, **109**, 173598 (1988)
118. Г.А.Швехгеймер, М.Литим, В.И.Зволинский, В.И.Шведов. *Металлоорг. химия*, **3**, 933 (1990)
119. Г.А.Швехгеймер, М.Литим, В.И.Зволинский. *Металлоорг. химия*, **3**, 1421 (1990)
120. S.Kaluz, S.Toma. *Gazz. Ital.*, 529 (1987)
121. Н.К.Баранецкая, М.А.Кондратенко, С.М.Лукашов, В.Н.Сеткина. *Металлоорг. химия*, **3**, 83 (1990)
122. R.Dabard, H.Patin. *Bull. Soc. Chim. Fr., Pt. 2*, 2158 (1973)
123. A.J.Moore, P.J.Skabara, M.R.Bryce, A.S.Batsanov, J.A.K.Howard, S.T.Daley, T.K.D.Stephen. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 417 (1993)
124. В.Н.Постнов, А.В.Гончаров, И.Хакке, Д.П.Крутько. *Докл. АН*, **331**, 196 (1993)
125. Г.А.Швехгеймер, М.Литим. *Изв. АН. Сер. хим.*, 139 (1994)
126. Пат. 3127609 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **98**, 179359 (1983)
127. Yo.Nishibayashi, S.Uemura. *Synlett*, 79 (1995)
128. Ch.J.Richard, Th.Damalidis, D.E.Hibbs, M.V.Hursthouse. *Synlett*, 74 (1995)
129. E.Tauer, K.H.Grellmann. *J. Org. Chem.*, **49**, 4252 (1984)
130. В.Н.Lipshutz, R.W.Huganate. *J. Org. Chem.*, **46**, 1410 (1981)
131. В.И.Зволинский. Дис. канд. хим. наук. МТИ, Москва, 1984
132. Г.А.Швехгеймер, В.И.Зволинский, К.И.Кобраков, А.М.Крапивин. *Докл. АН СССР*, **252**, 636 (1980)
133. В.Д.Тюрин, Н.С.Наметкин, Г.А.Швехгеймер, Х.М.Хассан. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2645 (1970)
134. Б.В.Поляков, В.П.Твердохлебов, И.В.Целинский. *Журн. общ. химии*, **60**, 2049 (1990)
135. Б.В.Поляков, В.П.Твердохлебов, И.В.Целинский. *Журн. общ. химии*, **56**, 1110 (1986)
136. T.Kondo, K.Yamamoto, H.Danda, M.Kumata. *J. Organomet. Chem.*, **61**, 361 (1973)
137. Заявка 76-128971 Япония; *Chem. Abstr.*, **87**, 53307 (1977)
138. A.K.El-Shafei, Kh.M.Hassan. *J. Indian Chem. Soc.*, **54**, 743 (1977)
139. M.S.K.Youssef. *Rev. Roum. Chim.*, **26**, 1005 (1981)
140. A.Dömling, I.Ugi. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 563 (1993)
141. M.Salisova, M.Prokesova, M.Kubrikanova, S.Toma. *Chem. Pap./Chem. Zvesti.*, **47**, 183 (1993); *Chem. Abstr.*, **120**, 218053 (1994)
142. R.E.Bozak, M.Marphy, R.Rennels. *Synth. React. Inorg. Metal.-Org. Chem.*, **20**, 1395 (1990)
143. В.И.Боев, А.Л.Пак, М.П.Перепичко, Ю.Л.Волянский. *Хим.-фармацевт. журн.*, **17**, 1197 (1983)
144. В.И.Боев, А.В.Домбровский. *Журн. общ. химии*, **54**, 1192 (1984)
145. I.E.Nifant'ev, A.A.Borisenko, L.F.Mazhukova, E.E.Nifant'ev. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **68**, 99 (1992)
146. В.В.Красников, Г.Н.Дорофеев. *Химия гетероцикл. соединений*, 1376 (1981)
147. Г.Н.Дорофеев, В.В.Красников, А.И.Пыщев. *Химия гетероцикл. соединений*, 599 (1977)
148. Г.Н.Дорофеев, В.В.Красников. *Журн. орг. химии*, **8**, 2620 (1972)
149. В.И.Боев, А.В.Домбровский. *Журн. общ. химии*, **50**, 563 (1980)
150. В.В.Красников, Ю.П.Андрейчиков, Н.В.Холодова, Г.Н.Дорофеев. *Журн. орг. химии*, **13**, 1566 (1977)
151. Ch.Just, R.-M.Wagner, A.Kraatz, H.-G.Zobering. *Liebigs Ann. Chem.*, 874 (1975)
152. Y.Omote, T.Komatsu, R.Kobayashi, N.Sugiyama. *Tetrahedron Lett.*, 93 (1972)
153. K.Shibata, I.Katsuyama, M.Matsui, H.Muramutsu. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 3710 (1990)
154. K.Shibata, I.Katsuyama, H.Izoe, M.Matsui, H.Muramutsu. *J. Heterocycl. Chem.*, **30**, 277 (1993)
155. А.К.Шейнкман, Е.Ю.Нестерова, Г.Н.Ященко, А.И.Чернышов. *Химия гетероцикл. соединений*, 1094 (1986)
156. I.R.Butler. *Polyhedron*, **11**, 3117 (1992)
157. F.Gelin, R.P.Trummel. *J. Org. Chem.*, **57**, 3780 (1992)
158. N.J.Coville, J.A.Ramsdem, B.Staskun. *South Afr. J. Chem.*, **33**, 71 (1980)
159. Пат. 4015250 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **116**, 210422 (1992)
160. I.R.Butler, N.Burke, L.J.Hobson, H.Findenegg. *Polyhedron*, **11**, 2435 (1992)
161. B.Farlow, T.A.Nile, J.L.Walsh, A.T.McPhail. *Polyhedron*, **12**, 2891 (1993)
162. E.C.Constable, A.J.Edwards, R.Martinez-Manez, P.R.Raithby. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 645 (1994)
163. А.с. 387995 СССР; *Бюл. изобрет.*, (28) 74 (1973)
164. Н.С.Козлов, Е.А.Каленников. *Журн. общ. химии*, **44**, 2490 (1974)
165. V.Hedge, Y.Jahnk, R.D.Trummel. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 4023 (1987)
166. E.C.Constable, R.Martinez-Manez, Th.Cargill, M.W.Aleksander, J.V.Walker. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 185 (1994)
167. M.A.Metwally, E.E.M.Kandell, F.A.Amer. *J. Indian Chem. Soc.*, **64**, 753 (1987)
168. J.W.Huffman, Z.H.Keith, R.Z.Asbury. *J. Org. Chem.*, **30**, 1600 (1965)
169. Sh.Kato, T.Fukushima, H.Ishihara, T.Murai. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 638 (1990)
170. P.D.Beer, O.Kocian, R.J.Mortimer. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 3283 (1990)
171. I.R.Butler, Ch.Souay-Breau. *Can. J. Chem.*, **69**, 1117 (1991)
172. Ch.-F.Shu, F.C.Anson. *J. Phys. Chem.*, **94**, 8345 (1990)
173. В.П.Твердохлебов, И.В.Целинский, Б.В.Гидаспов, Г.Ю.Чикишева. *Журн. орг. химии*, **12**, 2335 (1976)
174. A.Meyerhans, W.Pfau, R.Memming, P.Margareta. *Helv. Chim. Acta*, **65**, 2603 (1982)
175. A.L.J.Beckwith, G.G.Vickery. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1818 (1975)

176. Э.Э.Виталь, А.С.Гибин, А.В.Домбровский. *Журн. общ. химии*, **45**, 1872 (1975)
177. В.И.Боев, А.В.Домбровский. *Журн. общ. химии*, **47**, 2215 (1977)
178. R.Herrmann, I.Ugi. *Angew. Chem.*, **91**, 1023 (1979)
179. A.Ratajczak, B.Czech, B.Misterkiewicz. *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chem.*, **25**, 541 (1977)
180. M.Cushman, J.K.Chem. *J. Org. Chem.*, **52**, 1517 (1987)
181. M.Metwally, F.A.Amer. *J. Indian Chem. Soc.*, **65**, 51 (1988)
182. В.Н.Постнов, А.В.Гончаров, И.Хокке, Д.П.Крутько. *Вест. МГУ. Сер. 2: Химия*, **34**, 497 (1993)
183. S.Foma, M.Putala, M.Salisova. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **52**, 395 (1987)
184. В.Н.Постнов, А.В.Гончаров, И.Хакке, Д.П.Крутько. *Докл. АН*, **331**, 196 (1993)
185. V.N.Postnov, A.V.Goncharov, I.Hocke, D.P.Krut'ko. *J. Organomet. Chem.*, **456**, 235 (1993); *Chem. Abstr.*, **119**, 271344 (1993)
186. Пат. 3755311 США; *Chem. Abstr.*, **80**, 5442 (1974)
187. P.Meunier, I.Ouattara, B.Gautheron, J.Tiroufflet, D.Camboli, J.Besancon. *Eur. J. Med. Chem.*, **26**, 351 (1991)
188. R.B.Meyer, D.A.Shuman, R.K.Robins. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4962 (1974)
189. R.B.Meyer, H.Uno, R.K.Robins, L.N.Simon, J.P.Miller. *Biochemistry*, **14**, 3315 (1975)
190. Пат. 4397700 США; *РЖХим*, 12H223П (1984)
191. P.E.Cassidi, D.M.Carlton, L.Fogle. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **9**, 2419 (1971)
192. Пат. 3577238 США; *Chem. Abstr.*, **75**, 50436 (1971)
193. K.Rehse, W.Schinkel, U.Siemann. *Arch. Pharm. (Weinheim)*, **313**, 344 (1980)
194. V.Rapic, J.Lasinger. *Croat. Chem. Acta*, **58**, 315 (1985)
195. M.Lacan, V.Rapio. *Croat. Chem. Acta*, **51**, 273 (1978)
196. A.Ghose, J.N.Srivastava. *Indian J. Heterocycl. Chem.*, **1**, 241 (1992)
197. R.T.Jacobs, A.D.Wright, F.X.Smith. *J. Org. Chem.*, **47**, 3769 (1982)
198. Sh.Marinuzzi-Brozemer, Bh.H.Patwardhan, K.A.Greenberg, D.C.Dittmer. *Heterocycles*, **26**, 969 (1987)
199. O.Riant, O.Samuel, H.B.Kagan. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5835 (1993)
200. С.П.Долгова, М.В.Галахов, В.И.Бахмутов. *Металлоорг. химия*, **1**, 412 (1988)
201. F.A.Carey, J.R.Neergaard. *J. Chem. Soc.*, **36**, 2731 (1971)
202. A.Ratajczak, A.Prioro. *Rocz. Chem.*, **51**, 967 (1977)
203. H.Wan, Z.Huang. *Yinyong Huaxue*, **7**, 6 (1990); *Chem. Abstr.*, **115**, 222033 (1991)
204. P.D.Beer, A.D.Keefe, H.Sikanyika, Ch.Blackburn, J.F.McAleer. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3289 (1990)
205. Ю.А.Волянский, В.И.Боев. *Хим.-фармацевт. журн.*, **13**, 68 (1979)
206. G.Markl, O.Martin, W.Weber. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 1207 (1981)
207. G.E.Herberich, B.Hessner. *J. Organomet. Chem.*, **161**, C36 (1978)
208. P.R.Suszko, R.R.Whittle, H.R.Allcock. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 960 (1982)
209. H.R.Allcock, K.D.Lavin, G.H.Riding, P.R.Suszko, R.P.Whittle. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2337 (1984)
210. R.Kalish, Th.V.Steppe, A.Walser. *J. Med. Chem.*, **18**, 222 (1975)
211. P.D.Beer, Ch.Blackburn, J.F.Aleer, H.Sikanyika. *Inorg. Chem.*, **29**, 378 (1990)
212. P.D.Beer, H.Sikanyika, Ch.Blackburn, J.F.McAleer, M.G.B.Drew. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3295 (1990)
213. P.D.Beer. *J. Organomet. Chem.*, **297**, 313 (1985)
214. P.D.Beer, D.B.Crowe, M.J.Ogden, M.G.B.Drew, B.Main. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2107 (1993)
215. R.A.Bartsch, B.R.Czech, B.Strzelbicka, R.A.Hoiwerda, Z.Huang. *J. Coord. Chem.*, **18**, 105 (1988)
216. Z.Huang, R.A.Bartsch. *Youji Huaxue*, **8**, 519 (1988); *Chem. Abstr.*, **111**, 115493 (1989)
217. H.R.Allcock, K.D.Lavin, G.H.Riding, R.R.Whittle. *Organometallics*, **3**, 663 (1984)
218. E.I.Edwards, R.Epton, G.Marr. *J. Organomet. Chem.*, **122**, C49 (1976)
219. E.I.Edwards, R.Epton, G.Marr. *J. Organomet. Chem.*, **168**, 259 (1979)
220. Ch.E.Carraher, R.J.Foust. *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **19**, 523 (1979); *Chem. Abstr.*, **93**, 187077 (1980)
221. Ch.U.Pittman, P.L.Grube. *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 2269 (1974)
222. Г.А.Швехгеймер, В.И.Зволинский, К.И.Кобраков, А.М.Крапивин, Л.В.Балабанова. *Докл. АН СССР*, **272**, 386 (1984)
223. Пат. 3346177 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **104**, 79157 (1986)
224. Пат. 3951703 США; *Chem. Abstr.*, **86**, 45340 (1977)
225. Пат. 3789609 США; *Chem. Abstr.*, **80**, 147449 (1974)
226. Пат. 3745177 США; *Chem. Abstr.*, **79**, 94199 (1973)
227. Пат. 3437634 США; *Chem. Abstr.*, **70**, 115727 (1969)
228. Пат. 3371128 США; *Chem. Abstr.*, **68**, 87752 (1968)
229. G.Schuster. *Z. Pflanzenkrankheiten Pflanzenschutz*, **92**, 27 (1985)

HETERYL FERROCENES. THE SYNTHESIS AND APPLICATIONS

M.-G.A.Schvekhgeimer

A.N.Kosygin Moscow State Textile Academy

1, Ul. Malaya Kaluzhskaya, 117918 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)952-1440

Generalised and systematised are the data published since 1971 on the synthesis of ferrocene derivatives containing heterocyclic substituents attached to ferrocene system directly or through a carbon chain. The information on their biological activity and applications is presented.

Bibliography — 229 references.

Received 13th June 1995