

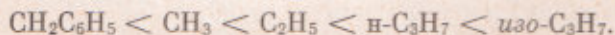
Академик А. Н. ПЕСМЕЯНОВ, Н. Е. КОЛОБОВА, К. Н. АНИСИМОВ,
Ф. С. ДЕНИСОВ

ВНЕДРЕНИЕ GeCl_2 ПО СВЯЗИ ЖЕЛЕЗО — УГЛЕРОД

Исследованиями ряда авторов установлена возможность внедрения SO_2 по связи металл — углерод (1, 2) металлкарбонильных комплексов и CCl_2 по связи $\text{Hg} - \text{C}$ (3, 4) и $\text{B} - \text{C}$ (5). Попытка внедрить неорганический аналог дихлоркарбена — SnCl_2 в связь $\text{W} - \text{CH}_3$ соединения $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}-\text{CH}_3$ была безуспешной. В результате проведенной реакции авторы выделили $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}-\text{SnCl}_3$ (6). Однако в работе (7) было показано, что при взаимодействии GeCl_2 и $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{CH}_3$ образуется комплекс $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeGeCl}_2\text{CH}_3$, который можно рассматривать как продукт внедрения GeCl_2 по $\text{Fe} - \text{CH}_3$ -связи.

В развитие работ по внедрению «карбеноидов» по связи металл — углерод мы изучили внедрение GeCl_2 в комплексы типа $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{R}$ и $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{COR}'$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, \text{изо-C}_3\text{H}_7, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{F}_5; \text{R}' = \text{CH}_3, \text{CF}_3$). Мы установили, что в относительно мягких условиях (нагревание реагентов (30—40°) в диоксановом или тетрагидрофурановом растворах в течение 2—3 час.) происходит внедрение GeCl_2 по железу — углерод-связи и образование комплексов типа $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{GeCl}_2\text{R}$ (I). Однако такое направление реакции характерно только для комплексов с $\text{R} =$ алкил. Напротив, для соединений $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{R}$, где заместитель R обладает акцепторными ($\text{C}_6\text{F}_5, \text{COCF}_3, \text{COCH}_3$) или слабо акцепторными (C_6H_5) свойствами, реакция внедрения GeCl_2 по $\text{Fe}-\text{C}$ -связи не обнаружена. Причем повышение температуры и увеличение времени проведения реакции также не приводит к образованию продуктов внедрения GeCl_2 в $\text{Fe}-\text{C}$ -связь. Вместо ожидаемых продуктов, в реакционной смеси ($\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}_6\text{H}_5$ и $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), по данным спектров п.м.р., присутствуют биядерный комплекс с $\text{Fe}-\text{Ge}$ -связью $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{GeCl}_3$ (II) и исходный непрореагировавший продукт.

Исследуя реакцию внедрения GeCl_2 в комплексы типа $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{R}$ ($\text{R} =$ алкильные заместители), мы установили (при помощи п.м.р. спектроскопии по изменению концентрации исходных $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{R}$ соединений), что реакционная способность $\text{Fe}-\text{R}$ -связи по отношению к GeCl_2 зависит от характера заместителя R и возрастает в следующем ряду:



Приведенная последовательность реакционной способности комплексов $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{R}$ согласуется с электрофильной природой комплексов $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ или $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, атака которых по $\text{Fe}-\text{R}$ -связи идет тем быстрее, чем выше электронная плотность на атоме переходного металла.

При проведении реакций между GeCl_2 и $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{R}$ ($\text{R} =$ алкильные заместители) нами также найдено, что наряду с внедрением GeCl_2 по связи $\text{Fe}-\text{R}$ идет образование $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeGeCl}_3$ (II) — продукта формального замещения заместителя R — на GeCl_3 -группу.

Выход комплекса II, как нами установлено, зависит от алкильного заместителя у атома железа. Так, по данным спектров п.м.р. реакционных смесей, при использовании эквимольных количеств реагентов выход уве-

личивается от 5% для метильного до 9% для изопропильного производного.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты: $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (8), $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeCH}_3$ (9), $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeC}_2\text{H}_5$ (9), $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeC}_3\text{H}_7$ (10), $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeCH}(\text{CH}_3)_2$ (10), $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (11), $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeC}_6\text{H}_5$ (11) и $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeC}_6\text{H}_5$ (12) получены по методам, описанным в указанных работах.

В реакцию вводились хроматографически чистые вещества. Все опыты проводились в атмосфере аргона. И.к. спектры сняты на спектрометре UR-20. Спектры я.м.р. сняты на спектрометре «Perkin Elmer P-12».

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeGeCH}_3\text{Cl}_2$. Раствор 2,05 г (10,7 ммоль) $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeCH}_3$ в 50 мл диоксана прибавлен к 2,34 г (10,1 ммоль) $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, нагрет 2 часа при 60° и 1 час при 100—105°. Снят и.к. спектр реакционной смеси в области 1500—2200 см^{-1} . В спектре присутствуют только полосы в области 1950—2030 см^{-1} и нет полос поглощения ацильных карбонильных групп в области 1600—1800 см^{-1} .

Растворитель удален в вакууме. Остаток экстрагирован CCl_4 . После удаления CCl_4 , остаток экстрагирован гексаном. Выход 2,64 г. (78%). Т. пл. 79—74°. После перекристаллизации из пентана комплекс плавится при 75—76°.

Найдено %: С 28,48; Н 2,49; Cl 21,47
 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{FeGeCl}_2$. Вычислено %: С 28,63; Н 2,40; Cl 21,43

Спектр я.м.р. (раствор CCl_4 , прибор «Хитачи-60»): два острых синглета при 5,01 и 1,45 м.д. (относительная интенсивность 5 : 3), что соответствует сигналам протонов C_5H_5 - и CH_3 -групп.

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeGeC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$. К 1 г (4,32 ммоль) $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ в 30 мл диоксана прибавлено 0,95 г (4,6 ммоль) $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeC}_2\text{H}_5$ при перемешивании. Смесь нагрета 2 часа при 40—50° и 1 час при 80—105°. После удаления растворителя остаток экстрагирован CCl_4 . Растворитель удален и снова остаток экстрагирован гексаном. Выделено 0,95 г комплекса (61,7%). Т. пл. 47—50°. После перекристаллизации из пентана комплекс плавится при 50—51,5°.

Найдено %: С 30,91; Н 2,66; Cl 20,20
 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{FeGeCl}_2$. Вычислено %: С 31,24; Н 2,88; Cl 20,32

Спектр я.м.р. (раствор CCl_4) имеет синглет при δ 5,08 м.д. плохо разрешенный квадруплет с центром δ 1,75 м.д. (J 7,3 гц) и искаженный триплет с центром δ 1,28 м.д. (J 6,7 гц) (относительная интенсивность 5 : 2 : 3), что соответствует сигналам протонов C_5H_5 -, CH_2 - и CH_3 -групп.

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeGeC}_3\text{H}_7\text{Cl}_2$. К суспензии 1,16 г (5 ммоль) $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ в 25 мл диоксана прибавлено 1,2 г (5,48 ммоль) $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeC}_3\text{H}_7$ при перемешивании. Смесь нагрета при перемешивании в течение 2 час. с постепенным повышением температуры от 30 до 60° и 1 час при 100°. Растворитель удален. Остаток экстрагирован CCl_4 . Отфильтрованный экстракт упарен, и снова остаток экстрагирован несколько раз петролейным эфиром (т. кип. 40—60°) с последующим охлаждением до -70°. Выход 0,98 г (54%). Т. пл. 51—54°. После двукратной перекристаллизации из пентана комплекс плавится при 59—60°.

Найдено %: С 32,71; Н 3,14; Cl 20,06; Ge 19,72
 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{FeGeCl}_2$. Вычислено %: С 33,04; Н 3,32; Cl 19,51; Ge 19,97

Спектр я.м.р. (раствор CCl_4): имеется острый синглет при δ 5,04 м.д., плохо разрешенный мультиплет с центром δ 1,75 м.д. и плохо разрешенный триплет с центром δ 1,08 м.д. (относительная интенсивность 5 : 4 : 3), что соответствует протонам циклопентаденильным, метиленовым и метильным группировкам.

π - $C_5H_5(CO)_2FeGeCH(CH_3)_2Cl_2$. К раствору 3,94 г (17 ммол.), $GeCl_2 \cdot C_4H_8O_2$ в 20 мл тетрагидрофурана (ТГФ) прибавлено 3,76 г (17 ммол.) π - $C_5H_5(CO)_2FeCH(CH_3)_2$ в 2 мл ТГФ при перемешивании. Смесь нагрета в течение двух часов в интервале 20—45° и 1 час при 67°. Растворитель удален в вакууме, остаток экстрагирован смесью петролейный эфир — CCl_4 (1 : 1) при комнатной температуре. Отфильтрованный экстракт снова упарен и остаток экстрагирован пентаном. Выделено 4,15 г (67%). После двукратной перекристаллизации из пентана комплекс плавится при 39,5°.

Найдено %: C 33,02; H 3,44; Cl 19,89
 $C_{10}H_{12}O_2FeGeCl_2$. Вычислено %: C 33,04; H 3,32; Cl 19,51

Спектр я.м.р. (раствор CS_2): острый синглет δ 4,97 м.д., искаженный септет с центром δ 1,82 м.д. (J 6,5 гц) и искаженный дублет с центром δ 1,25 м.д. (J 6,7 гц) (отношение интенсивностей 5 : 1 : 6), что соответствует протонам циклопентадиенильным, метиновым и метильным группировкам.

Нерастворяющийся остаток, оставшийся после экстракции смесью петролейный эфир — CCl_4 , экстрагирован кипящим CCl_4 . Растворитель удален в вакууме. Выделено 0,2 г (3%) комплекса. После перекристаллизации из смеси петролейный эфир — CCl_4 (2 : 1) продукт плавится при 138—140°. Смешанная проба с π - $C_5H_5(CO)_2FeGeCl_3$ не дает депрессии.

Найдено %: C 23,69; H 1,57
 $C_7H_8O_2FeGeCl_3$. Вычислено %: C 23,63; H 1,41

И.-к. спектр идентичен с полученным ранее π - $C_5H_5(CO)_2FeGeCl_3$ в работе (13).

π - $C_5H_5(CO)_2FeGeCH_2C_6H_5Cl_2$. К раствору 1,73 г (7,5 ммол.) $GeCl_2 \cdot C_4H_8O_2$ в 20 мл ТГФ добавлено 2,01 г (7,5 ммол.) π - $C_5H_5(CO)_2FeCH_2C_6H_5$ в 5 мл ТГФ и смесь нагрета в течение 3,5 час. при 65°. Растворитель удален в вакууме. Остаток кристаллизован из CCl_4 . Выделено 2,8 г (91%). Т. пл. 127—130°. После второй перекристаллизации комплекс плавится при 131—132°.

Найдено %: C 40,78; H 2,80; Cl 17,60
 $C_{14}H_{12}O_2FeGeCl_2$. Вычислено %: C 40,85; H 2,93; Cl 17,22

Спектр я.м.р. (раствор CS_2): имеются три синглета при δ 7,19, 4,70 и 3,23 м.д. (отношение интенсивностей 5 : 5 : 2), что соответствует протонам фенильным, циклопентадиенильным и метиленовым групп.

Взаимодействие с π - $C_5H_5(CO)_2FeC_6H_5$ с $GeCl_2 \cdot C_4H_8O_2$. К суспензии 0,90 г (3,87 ммол.) $GeCl_2 \cdot C_4H_8O_2$ в 20 мл диоксана добавлен 1 г (3,93 ммол.) π - $C_5H_5(CO)_2FeC_6H_5$ в 5 мл диоксана. Смесь нагрета при 34° в течение трех часов.

И.-к. спектр пробы показывает, что в растворе присутствуют только полосы исходного вещества. При нагревании смеси в течение трех часов при 60—70° по данным спектра я.м.р. в реакционной смеси присутствует 30% π - $C_5H_5(CO)_2FeGeCl_3$ и исходный продукт. Смесь нагрета еще 2 часа при 100°. Растворитель удален в вакууме. Остаток экстрагирован гексаном. Выделено 0,22 г исходного фенилпроизводного. (Индивидуальность продукта подтверждена и.-к. спектром и спектром я.м.р.). Затем экстрагируют горячим CCl_4 . Выделено 0,64 (46%) продукта, и.-к. и я.м.р. спектры которого идентичны π - $C_5H_5(CO)_2FeGeCl_3$. После перекристаллизации из CCl_4 комплекс плавится при 138—139°. Смешанная проба с чистым π - $C_5H_5(CO)_2FeGeCl_3$ не дает депрессии (плавится при 138—139°).

Взаимодействие π - $C_5H_5(CO)_2FeC_6F_5$ с $GeCl_2 \cdot C_4H_8O_2$. Смесь 0,19 г (0,8 ммоль) $GeCl_2 \cdot C_4H_8O_2$ и 0,28 г (0,81 ммоль) π - $C_5H_5(CO)_2FeC_6F_5$ в 4 мл диоксана нагрета 3 часа при 60—70°. По данным и.-к. и я.м.р. спектров

в растворе присутствует только исходный продукт. Смесь еще дополнительно нагрета при 100° в течение 3 часов. По данным спектра я.м.р. в реакционной смеси присутствует исходный продукт и лишь следы π -C₅H₅(CO)₂FeGeCl₃. Растворитель удален в вакууме. Остаток экстрагирован серным эфиром. Выделено 0,27 г продукта. После перекристаллизации из гексана выделено 0,12 г исходного продукта. Т. пл. 142—144°. Лит. данные 142—143°. Смешанная проба плавится при 142—144°.

Найдено %: С 45,46; Н 1,56
C₁₃H₅O₂FeF₃. Вычислено %: С 45,37; Н 1,46

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
28 I 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. P. Bibler, A. Wojcicki, J. Am. Chem. Soc., 88, 4862 (1966). ² M. Graziani, J. P. Bibler et al., J. Organomet. Chem., 16, 507 (1969). ³ J. A. Landgrebe, R. D. Mathis, J. Am. Chem. Soc., 88, 3545 (1966). ⁴ J. A. Landgrebe, D. E. Thurman, J. Am. Chem. Soc., 91, 1759 (1969). ⁵ D. Seyferth, B. Prokai, J. Am. Chem. Soc., 88, 1734 (1966). ⁶ F. Bonati, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1964, 179. ⁷ А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1419. ⁸ С. П. Колесников, В. И. Ширяев, О. М. Нефедов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 584. ⁹ T. S. Piper, G. Wilkinson, J. Inorg. and Nucl. Chem., 3, 104 (1956). ¹⁰ M. L. H. Green, P. L. I. Nagy, J. Organomet. Chem., 1, 58 (1963). ¹¹ А. Н. Несмеянов, Ю. А. Чаповский и др., ДАН, 166, 1125 (1966). ¹² R. V. King, M. V. Bisneffe, J. Organomet. Chem., 2, 38 (1964). ¹³ А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1520.