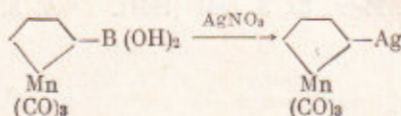


Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, В. А. САЗОНОВА, Н. Н. СЕДОВА

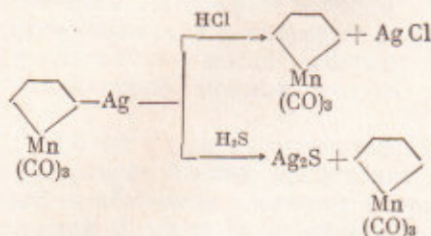
### ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛМАРГАНЕЦТРИКАРБОНИЛСЕРЕБРО

Сереброорганические соединения как алкильные, так и ароматические представляют собой крайне неустойчивые вещества. Устойчивые сереброорганические соединения получены нами из галогензамещенных ферроценилборных кислот и нитрата серебра (<sup>1-3</sup>). Оказалось, что из циклопентадиенилмарганецтрикарбонил-борной кислоты (в отличие от ферроценилборной кислоты) после непродолжительного нагревания в водном растворе нитрата серебра удается получить циклопентадиенилмарганецтрикарбонилсеребро (ЦТМ-серебро).



Вещество представляет собой порошок серовато-желтого цвета, устойчивый в темноте в течение нескольких дней, нерастворимый в большинстве органических растворителей, хорошо растворимый в тетрагидрофуране, труднее в бензоле. В и.-к. спектре ЦТМ-серебра обнаружено расщепление полос поглощения в области 1900—2100 см<sup>-1</sup>. Если в спектре ЦТМ в этой области имеются две сильные полосы поглощения 1950 и 2032 см<sup>-1</sup>, то в серебряном производном появляются три сильные полосы 1915, 1960 и 2031 см<sup>-1</sup>.

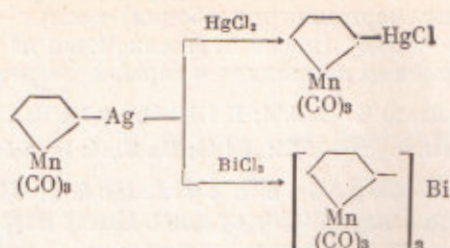
Связь углерод — серебро легко разрывается концентрированными кислотами. Так, при встряхивании бензольного раствора ЦТМ-серебра с конц. HCl выпадает белый осадок хлористого серебра, а в бензольном растворе методом тонкослойной хроматографии найден ЦТМ. Еще легче разрывается связь С—Ag под действием сероводорода с образованием сульфида серебра и циклопентадиенилмарганецтрикарбонила. Эта реакция использована нами для количественного определения серебра в полученном соединении.



Связь С—Ag довольно устойчива к действию щелочей. Так, при встряхивании бензольного раствора ЦТМ-серебра с 10% раствором КОН только через несколько часов начинается изменение раствора и выпадает черный осадок.

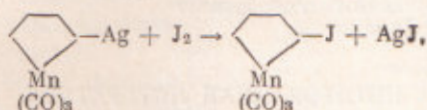
Из ЦТМ-серебра нами получены с хорошими выходами другие металлоорганические соединения циклопентадиенилмарганецтрикарбонила. При действии сулемы выделен хлормеркурциклопентадиенилмарганецтрикарбонил (выход — 86%), а при действии треххлористого висмута — не-

известный ранее три-(циклопентадиенилмарганецтрикарбонил)-висмут (выход — 70%).



Последний представляет собой светло-желтое кристаллическое вещество, устойчивое на воздухе, легко растворимое в большинстве органических растворителей. В и.-к. спектре три-(циклопентадиенилмарганецтрикарбонил)-висмута в области  $1900\text{--}2100\text{ см}^{-1}$  имеется также три сильные полосы поглощения  $1928, 1959$  и  $2032\text{ см}^{-1}$ .

Связь С—Ві легко разрушается под действием концентрированных кислот. При непродолжительном встряхивании бензольного раствора висмуторганического соединения с конц. НСІ в бензольном растворе обнаружен незамещенный ЦТМ, а в водном после пропускания в него сероводорода — трехсернистый висмут. Галогены также легко разрушают связь С—Ag. При действии иода на ЦТМ — Ag с почти количественным выходом образуется иодциклопентадиенилмарганецтрикарбонил,



при этом показано тонкослойной хроматографией (со свидетелем), что сдвигания циклопентадиенилмарганецтрикарбонильных радикалов не происходит.

### Экспериментальная часть

**Циклопентадиенилмарганецтрикарбонилсеребро.** К суспензии 0,5 г циклопентадиенилмарганецтрикарбонил-борной кислоты (<sup>4-5</sup>) в 1 мл воды добавлен нагретый до  $60^\circ$  раствор 0,7 г нитрата серебра в 50 мл воды. Смесь нагрета несколько минут при постоянном перемешивании при  $60\text{--}65^\circ$ . После охлаждения осадок отфильтрован, промыт многократно водой и эфиром и высушен над  $\text{CaCl}_2$ . Получено 0,20—0,25 г циклопентадиенилмарганецтрикарбонилсеребра (32—40% от теории). Разлагается со вспышкой при температуре выше  $160^\circ$ .

Найдено %: С 30,93; Н 1,29; Мп 17,51; Ag 34,70

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{MnAg}$ . Вычислено %: С 30,90; Н 1,30; Мп 17,67; Ag 34,69.

**Разложение циклопентадиенилмарганецтрикарбонилсеребра сероводородом.** В суспензию ЦТМ-серебра в абсолютном бензоле пропущен сероводород. Выпавший осадок сульфида серебра отфильтрован, промыт водой, бензолом, эфиром и высушен до постоянного веса в вакуум-эксикаторе над  $\text{MgSO}_4$ . Бензольный раствор промыт водой, 10% КОН и опять водой. После удаления растворителя остаток хроматографирован на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (III степень). Петролейным эфиром элюирован ЦТМ. Из 0,15 г ЦТМ-серебра получено 0,08 г ЦТМ (85% от теории).

**Три-(циклопентадиенилмарганецтрикарбонил)-висмут.** К 0,2 г ЦТМ-серебра в абсолютном бензоле добавлено 0,08 г треххлористого висмута. Суспензия встряхивалась в течение 5 час. при комнатной температуре. Выпавший осадок хлорида серебра отфильтрован, промыт бензолом. После удаления растворителя остаток хроматографирован

на  $Al_2O_3$  (III степень). Петролеиным эфиром элюирован ЦТМ в количестве 0,01 г (7%). Смесь петролеиный эфир — бензол (1 : 1) элюирован три-(циклопентадиенилмарганецтрикарбонил)-висмут — 0,12 г (70% от теории), т. пл. 197,5—198,5° (после переосаждения из бензольного раствора гексаном) при внесении капилляра в заранее нагретый прибор.

Найдено %: С 35,56; Н 1,48; Мп 19,76; Вг 25,45

$C_{23}H_{12}O_9Mn_3Bi$ . Вычислено %: С 35,24; Н 1,48; Мп 20,14; Вг 25,54.

Реакция ЦТМ-серебра с сулемой. К 0,26 г ЦТМ-серебра в абсолютном бензоле добавлено 0,3 г сулемы. Смесь встряхивалась при комнатной температуре в течение 1 час. Хлорид серебра отфильтрован, промыт бензолом. Растворитель удален, остаток перекристаллизован из спирта. Получено 0,31 г (86% от теории) хлормеркурциклопентадиенилмарганецтрикарбонила, т. пл. 136,5—137,5°. Смешанная проба с заведомым образцом плавится без депрессии. Лит. данные: т. пл. 135—136° (6), 132—133° (7).

Реакция ЦТМ-серебра с иодом. К 0,2 г ЦТМ-серебра в абсолютном бензоле прибавлен медленно при комнатной температуре раствор 0,15 г иода в бензоле. Реакционная смесь перемешивалась в течение 30 мин. Выпавший осадок иодида серебра отфильтрован. Растворитель удален, остаток хроматографирован на  $Al_2O_3$  (III степень). Петролеиным эфиром элюирован подциклопентадиенилмарганецтрикарбонил. Получено 0,16 г (80% от теории), т. пл. 32—33°. Лит. данные: т. пл. 33—34° (7).

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
11 XII 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, Н. С. Сазонова, ДАН, 176, 598 (1967).
- 2 А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова и др., ДАН, 177, 1352 (1967).
- 3 А. Н. Несмеянов, Н. С. Сазонова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1827.
- 4 А. Н. Несмеянов, Н. Е. Колобова, и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1992.
- 5 А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, Н. Н. Седова, ДАН, 194, 825 (1970).
- 6 M. Sais, J. Kozikowski, J. Am. Chem. Soc., 82, 5667 (1960).
- 7 А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, З. П. Валуева, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1683.