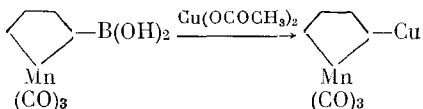


Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, В. А. САЗОНОВА, Н. Н. СЕДОВА

ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛМАРГАНЕЦТРИКАРБОНИЛМЕДЬ

Ферроценилборная, 1,1'-ферроцилендиборная, хлор- и бром-ферроценилборные кислоты реагируют с ацетатом меди с образованием ацетоксиферроценов (¹⁻³). Иначе действует ацетат меди на 1-(2-α-пиридилферроценил)-борную (⁴) и 1-(2-диметиламиноферроценил)-борную кислоты (⁵). В этом случае не образуются ацетоксипроизводные, а происходит сдвигание ферроценильных радикалов. Подобным образом ведет себя в этой реакции и циклопентадиенилмарганецтрикарбонилборная кислота. При действии на последнюю ацетата меди при нагревании выделены циклопентадиенилмарганецтрикарбонил (ЦТМ) и дидициклопентадиенилмарганецтрикарбонил (^{6, 7}). По-видимому, реакция идет через стадию образования медноорганического соединения. Мы попытались выделить это производное ЦТМ.

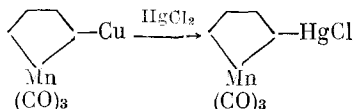
Действительно, при встряхивании ЦТМ-борной кислоты с ацетатом меди в водном растворе образуется циклопентадиенилмарганецтрикарбонилмедь. Выход увеличивается при добавлении небольшого количества щелочи.



Кроме ЦТМ-Cu (I) в продуктах реакции найдены ЦТМ и ди-ЦТМ. В отличие от известных ранее медноорганических соединений бензольного ряда (⁸⁻¹⁰), ЦТМ-Cu устойчива при комнатной температуре. Это твердое вещество желтого цвета, мало растворимое в бензоле, нерастворимое в большинстве органических растворителей. Бензольные растворы неустойчивы, при стоянии выпадает зеленый осадок, а в растворе обнаружены методом тонкослойной хроматографии циклопентадиенилмарганецтрикарбонил и ди-ЦТМ.

В и.-к. спектре ЦТМ-Cu в области 1900—2100 см⁻¹ наблюдаются три полосы поглощения: 1905, 1940 и 2012 см⁻¹, т. е. так же как и для серебро- и висмуторганических производных циклопентадиенилмарганецтрикарбонила (¹¹).

Медь в ЦТМ-Cu можно заменить на ртуть. При встряхивании ЦТМ-Cu с сулемой в бензоле образуется хлормеркурциклопентадиенилмарганецтрикарбонил.



Галогены также легко разрушают связь углерод—медь. В результате действия пода на ЦТМ-Cu выделен иодциклопентадиенилмарганецтрикарбонил и ди-ЦТМ.

Сероводород и HCl разлагают медноорганическое соединение, давая незамещенный ЦТМ. Реакция ЦТМ-Cu с конц. HCl использована нами для определения содержания меди.

Циклопентадиенилмарганецтрикарбонилмедь. К раствору ацетата меди (0,20 г) в 40 мл воды добавлено несколько капель 2%

раствора NaOH. Полученная суспензия прибавлена к 0,50 г циклопентадиенилмарганецтрикарбонил-борной кислоты. После встряхивания в течение 4—5 час. при комнатной температуре осадок отфильтрован, промыт водой, эфиром, 2% раствором H_2SO_4 , а затем снова эфиром и высушен над $CaCl_2$ в вакуум-эксикаторе. Получено 0,08 г циклопентадиенилмарганецтрикарбонилмеди (I).

Найдено %: С 36,12; Н 1,50; Cu 23,70
Вычислено %: С 36,13; Н 1,51; Cu 23,83

При нагревании разлагается со вспышкой.

Разложение циклопентадиенилмарганецтрикарбонилмеди соляной кислотой. К суспензии 0,20 г ЦТМ-Cu в 20 мл эфира добавлено 2 мл конц. HCl. Смесь встряхивалась в течение 30 мин. После добавления воды эфирный слой отделен, промыт водой. Эфир отогнан, остаток хроматографирован на Al_2O_3 (III степень). Петролеиным эфиром элюировано 0,14 г ЦТМ (92% от теории), а смесью петролейный эфир — бензол (1 : 1) — следы ди-ЦТМ.

Реакция циклопентадиенилмарганецтрикарбонилмеди с сулемой. ЦТМ-Cu (0,10 г) в 15 мл абс. бензола встряхивалась с 0,10 г сулемы в течение 1,5 час. Осадок отфильтрован, органический слой промыт водой. Растворитель отогнан. Получено 0,15 г (94% от теории) хлормеркурциклопентадиенилмарганецтрикарбонила, т. пл. 134,5—135,5°. Лит. данные: т. пл. 135—136° (12).

Реакция циклопентадиенилмарганецтрикарбонилмеди с иодом. К 0,20 г ЦТМ-Cu в 40 мл абс. бензола при перемешивании добавлен раствор 0,20 г иода в бензоле. Полученный раствор профильтрован, растворитель удален. Остаток хроматографирован на Al_2O_3 (III степень). Петролеиным эфиром элюировано 0,19 г (83% от теории) иодциклопентадиенилмарганецтрикарбонила, т. пл. 33—34° (лит. данные: т. пл. 33—34° (13)), а смесью петролейный эфир — бензол — 0,02 г дициклопентадиенилмарганецтрикарбонила, т. пл. 144—145° (лит. данные: т. пл. 142—143° (14), 141—142° (15)).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
29 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, В. Н. Дрозд, ДАН, 129, 1060 (1959).
- 2 А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова и др., ДАН, 133, 126 (1960).
- 3 А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, Н. С. Сазонова, ДАН, 176, 598 (1967).
- 4 А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, В. Е. Федоров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2133.
- 5 G. Magg, R. E. Moore, R. W. Rockett, Tetrahedron, 25, 3477 (1969).
- 6 А. Н. Несмеянов, Н. Е. Колдобова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1992.
- 7 А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, Н. Н. Седова, ДАН, 194, 825 (1970).
- 8 G. Costa, A. Camus et al., J. Organomet. Chem., 5, 568 (1966).
- 9 A. Camus, N. Marsich, J. Organomet. Chem., 14, 441 (1968).
- 10 A. Cairncross, W. A. Sprerard, J. Am. Chem. Soc., 90, 2186 (1968).
- 11 А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, Н. Н. Седова, ДАН, 198, 590 (1971).
- 12 M. Cais, J. Kozikowski, J. Am. Chem. Soc., 82, 5667 (1960).
- 13 А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, З. П. Валуева, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1683.
- 14 M. D. Rausch, R. F. Kovar, C. S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc., 91, 1259 (1969).
- 15 А. Н. Несмеянов, К. И. Грандберг и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2032.