

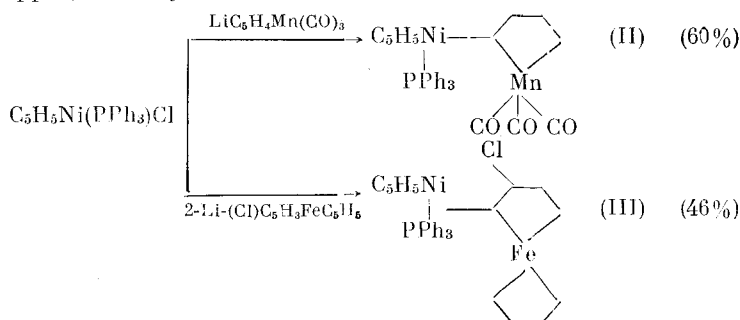
УДК 547

ХИМИЯ

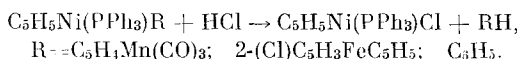
Академик А. Н. ЕСМЕЯНОВ, Э. Г. ПЕРЕВАЛОВА, Л. И. ХОМИК,
Л. И. ЛЕОНТЬЕВА

НИКЕЛЬОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛТРИКАРБОНИЛМАРГАНЦА И ФЕРРОЦЕНА

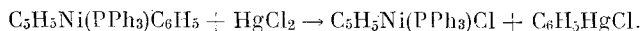
Ранее одним из нас с сотрудниками были изучены золото-⁽¹⁾, серебро-⁽²⁾ и медьорганические⁽³⁾ производные циклопентадиенилтрикарбонилмарганца и золото-⁽⁴⁾, серебро-⁽⁵⁾ и железоорганические⁽⁶⁾ производные ферроцепового ряда. В настоящей работе исследованы никельорганические комплексы, содержащие циклопентадиенилтрикарбонилмарганцевую или ферропеновую группировку. При взаимодействии $C_5H_5Ni(PPh_3)Cl$ (I) с литиевыми производными циклопентадиенилтрикарбонилмарганца и хлорферроцена получены комплексы никеля II и III



Спектр п.м.р. II и и.к. спектры обоих комплексов соответствуют структурам II и III. Исследование реакций II, III, а также $C_5H_5Ni(PPh_3)C_5H_5$ (7) (IV) с HCl и сулемой показало, что σ-связь Ni—C в соединении II разрывается труднее, чем в III и IV. При взаимодействии II, III и IV с эквимолекулярным количеством HCl с высокими выходами образуются I и соответствующий RH, но реакция с II идет значительно медленнее, чем с III и IV



Аналогичное различие в реакционной способности наблюдается при взаимодействии II, III и IV с сулемой. Соединение IV быстро разрывается эквимолекулярным количеством сулемы с образованием хлористой фенилртути и I



Реакция II с эквимолекулярным количеством сулемы дает смесь $SiHgC_5H_4Mn(CO)_3$, $[(CO)_3MnC_5H_4]_2Hg$ и I. При использовании избытка сулемы с высоким выходом выделен $SiHgC_5H_4Mn(CO)_3$ (при этом I разрушается). III реагирует значительно быстрее, чем II (выход ртутного производного хлорферроцена количественный).

При взаимодействии I с $LiC_5H_4FeC_5H_5$ образуется нестабильный $C_5H_5Ni(PPh_3)C_5H_4FeC_5H_5$, который не был выделен в чистом виде, его образование подтверждено реакцией с сулемой (выход $C_5H_5FeC_5H_4HgCl$ 31%).

Получение $C_5H_5Ni(PPh_3)C_5H_4Mn(CO)_3$ (II). К раствору $LiC_5H_4Mn(CO)_3$, полученному из 2,50 г (12,3 ммоль) циклопентадиенилтрикарбонилмарганца⁽⁸⁾ при -50° по каплям добавлен раствор 3,15 г

(7,5 ммоль) I (⁹) в 50 мл абс. бензола. Реакционная смесь перемешивалась 15 мин. при -50° и 40 мин. при постепенном повышении температуры до 0° . Затем к ней добавлено 40 мл насыщенного раствора NH_4Cl , органический слой отделен, промыт два раза водой и высушен в течение часа MgSO_4 . Растворитель отогнан в вакууме, остаток растворен в бензоле и хроматографирован под аргоном на нейтральной Al_2O_3 II степени активности. Гексаном элюировано 1,14 г (46% от исходного) цикlopентадиенилтрикарбонилмарганца; смесью гексан — бензол (1 : 2) — соединение II, которое очищено переосаждением из бензола гексаном. Получено 2,63 г (60% от теории) II, т. пл. $132-133^{\circ}$ (с разл., в запаянном под аргоном капилляре).

Найдено %: C 63,75; H 4,13; Mn 9,22; Ni 9,89; P 5,20
 $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{MnNiPO}_3$. Вычислено %: C 63,10; H 4,24; Mn 9,32; Ni 9,96; P 5,25

Спектр. п.м.р. соединения II снят на приборе Т-60 с рабочей частотой 60 Мгц в растворе ацетона с применением ацетона в качестве внутреннего стандарта. В спектре присутствуют два триплета от протонов C_5H_4 -группы (3,93 и 4,27 м.д.), острый синглет протонов C_5H_5 -группы (5,06 м.д.) и сигнал от протонов фенильных колец трифенилфосфиновой группы (7,40 м.д.) с соотношением интегральных интенсивностей 4 : 5 : 15. В и.к. спектре соединения II (снят на приборах ИКС-22 и UR-20 в вазелиновом масле) имеются частоты (ν , см^{-1}): 642с, 700с, 710с, 752с, 769с, 800с, 830сл, 845сл, 873ср, 980сл, 1008сл, 1025сл, 1100с, 1165сл, 1190сл, 1320сл, 1360 сл, 1385с, 1470с, 1590сл, 1941с, 2015с, 2850—3000 с.

Получение $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl})\text{C}_5\text{H}_3\text{FeC}_3\text{H}_5$ (III). К раствору 2-хлорферроцениллития, полученному из 1,54 г (7 ммоль) хлорферроцена в 75 мл абсолютного эфира и 11,5 мл 1 N раствора *n*-бутиллития в гексане (⁵), при -10° добавлен по каплям раствор 1,95 г (4,65 ммоль) I в 30 мл абс. бензола. Реакционная смесь перемешивалась 15 мин. при -10° и 30 мин. при постепенном повышении температуры до 0° . Далее смесь обработана так же, как при получении II. Бензольный раствор III быстро профильтрован под аргоном через слой (1,5 × 5 см) нейтральной Al_2O_3 (III в растворе неустойчиво). Растворитель отогнан, остаток промыт холодным петролейным эфиром до слабоокрашенных вытяжек и переосажден из смеси эфир — бензол петролейным эфиром. Получено 1,29 г (46% от теории) III в виде красно-коричневого порошкообразного вещества, т. пл. $151-153^{\circ}$ (с разл.; в запаянном под аргоном капилляре).

Найдено %: C 66,09; H 4,73; Fe 8,78; Ni 9,22; P 4,87; Cl 5,39
 $\text{C}_{33}\text{H}_{23}\text{FeNiPCL}$. Вычислено %: C 65,45; H 4,63; Fe 9,24; Ni 9,70; P 5,11; Cl 5,87

И.к. спектр III (снят на приборе ИКС-22 в вазелиновом масле) содержит полосы (ν , см^{-1}): 708с, 735с, 760с, 800с, 820ср, 848ср, 905ср, 1012с, 1038ср, 1080сл, 1105с, 1132с, 1190с, 1278сл, 1320сл, 1390с, 1470с, 1580—1720ср, 2900—3000с, 3150—3700ср.

Из маточника и петролейных вытяжек выделено 0,6 г (39% от исходного) хлорферроцена.

Действие хлористого водорода на II. Раствор 0,12 г (0,20 ммоль) соединения II в 4 мл абс. бензола встряхивался в течение 3 час. с эквимолекулярным количеством эфирного раствора хлористого водорода*. Растворитель отогнан в вакууме. Остаток промыт несколько раз петролейным эфиром, затем бензолом. Из петролейных вытяжек выделено 0,039 г (91% от теории) цикlopентадиенилтрикарбонилмарганца, т. пл. и т. пл. смешанной пробы с заводским образцом $75,5-76,5^{\circ}$. Литературные данные (¹⁰): т. пл. $75,5-76,5^{\circ}$. Из бензольных вытяжек выделено 0,075 г (90% от теории) I, т. пл. и т. пл. смешанной пробы с заводским образцом $137-139^{\circ}$ (с разл.)**.

* Конец реакции во всех опытах определен методом тонкослойной хроматографии на пластинках «Silufol».

** Во всех последующих опытах соединение I было идентифицировано по температуре плавления смешанной пробы с заводским образцом.

Действие хлористого водорода на III. К бензольному раствору 0,13 г (0,21 ммоль) соединения III добавлено при комнатной температуре эквимолекулярное количество эфирного раствора хлористого водорода. После встряхивания в течение нескольких минут растворитель отогнан в вакууме. Остаток обработан так, как в опыте с II. Из петролейных вытяжек выделено 0,05 г (выход количественный) хлорферроцена, который был перекристаллизован из этилового спирта. Т. пл. и т. пл. смешанной пробы с заведомым образцом 56–57°. Литературные данные (¹¹): т. пл. 59–60°. Из бензольных вытяжек выделено 0,09 г (выход количественный) I.

Действие хлористого водорода на IV. К бензольному раствору 0,10 г (0,21 ммоль) IV добавлено эквимолекулярное количество эфирного раствора хлористого водорода. Через несколько минут растворитель отогнан. Выделено 0,08 г (91% от теории) I.

Взаимодействие II с сулемой. Раствор 0,30 г (0,51 ммоль) II в 4 мл абс. бензола встряхивался в течение 3 час. с раствором 0,41 г (1,53 ммоль) сулемы в 6 мл ацетона. Растворитель отогнан. Бензолом экстрагировано 0,21 г (92% от теории) $\text{ClHgC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$, который был перекристаллизован из этилового спирта, т. пл. и т. пл. смешанной пробы с заведомым образцом 133–134°. Литературные данные (¹²): 132–134°.

Взаимодействие III с сулемой. К раствору 0,15 г (0,25 ммоль) III в 4 мл абсолютного бензола добавлен раствор 0,20 г (0,75 ммоль) сулемы в 2 мл ацетона. После встряхивания в течение 20 мин. растворитель отогнан в вакууме. Остаток экстрагирован бензолом и промыт гексаном. Получено 0,12 г (выход количественный) 2-хлорферроценилмеркурхлорида, который был перекристаллизован из водного метанола, т. пл. и т. пл. смешанной пробы с заведомым образцом 112–114° (с разл., в запаянном под аргоном капилляре). Литературные данные (⁵): 114–118° (с разл., в запаянном под азотом капилляре).

Взаимодействие IV с сулемой. К раствору 0,22 г (0,48 ммоль) IV в бензоле добавлен ацетоновый раствор 0,13 г (0,48 ммоль) сулемы. После встряхивания в течение 20 мин. растворитель отогнан, остаток промыт бензолом до бесцветных вытяжек и проэкстрагирован теплым ацетоном. Из ацетоновых вытяжек выделено 0,11 г (79% от теории) фенилмеркурхлорида, который был перекристаллизован из ацетона, т. пл. и т. пл. смешанной пробы 248–249°. Литературные данные (¹³): т. пл. 251°. Из бензольных вытяжек получено 0,17 г (85% от теории) I.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
11 X 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, К. И. Грандберг и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2032. ² А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, Н. Н. Седова, ДАН, 198, 590 (1971). ³ А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, Н. Н. Седова, ДАН, 202, 362 (1972). ⁴ А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2030. ⁵ А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, Н. С. Сазонова, ДАН, 176, 598 (1967). ⁶ А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова, В. Н. Виноградова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 892. ⁷ M. D. Rausch, Y. F. Chang, N. B. Gordon, Inorg. Chem., 8, 1355 (1969). ⁸ А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 686. ⁹ Ю. А. Устынюк, Т. И. Воеводская и др., ДАН, 181, 372 (1968). ¹⁰ А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 1880. ¹¹ А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, В. Н. Дрозд, ДАН, 126, 1004 (1959). ¹² А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, З. П. Валуева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1962, 1683. ¹³ А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова, И. В. Половянюк, ЖОХ, 35, 681 (1965).