

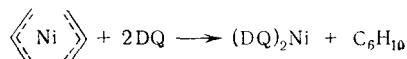
УДК 541.49:546.74+547.567

ХИМИЯ

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Л. С. ИСАЕВА, Л. Н. ЛОРЕНС,
А. М. ВАЙНБЕРГ, Ю. С. НЕКРАСОВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БИС- π -АЛЛИЛНИКЕЛЯ С ДУРОХИНОНОМ

Бис- π -аллилникелевые комплексы, открытые 11 лет назад, в настоящее время находят широкое применение как в области гомогенного катализа, так и в синтезе органических соединений различных классов ⁽¹⁾. Однако до сих пор их не использовали в синтезе комплексов нульвалентного никеля, для получения которых обычно употребляли тетракарбонил никеля ⁽²⁾. Нам казалось интересным исследовать взаимодействие бис- π -аллилникеля с дурохиноном, для которого известны устойчивые комплексы никеля: бис-(дурохинон)-никель (0) и олефин-дурохинонникель (0) ⁽³⁾. При реакции бис- π -аллилникеля с дурохиноном в эфирном растворе при комнатной температуре (7 суток) или при кипячении (10 час.) мы наблюдали образование бис-(дурохинон)-никеля с выходом 29%:



везде DQ = дурохинон

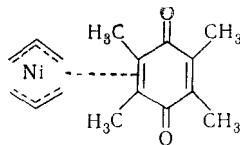
Замена эфира на тетрагидрофуран, бензол или хлористый метилен понижает выход бис-(дурохинон)-никеля до 12, 12 и 2%, соответственно.

Если реакцию между бис- π -аллилникелем и дурохиноном проводить в эфирном растворе при 0°, то из него медленно выпадают кирпично-красные кристаллы. Образующийся комплекс (A) весьма чувствителен к кислороду воздуха и постепенно разлагается при комнатной температуре в атмосфере аргона. Он хорошо растворим в хлороформе и тетрагидрофуране, умеренно в бензоле, метаноле и ацетоне, плохо в эфире.

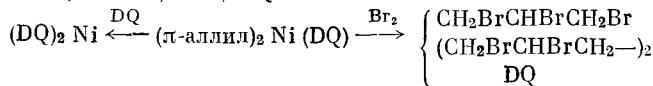
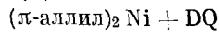
Для доказательства строения комплекса A были проведены следующие реакции. При взаимодействии комплекса A с дурохиноном в бензольном растворе при комнатной температуре образуется бис-(дурохинон)-никель (выход 28%). Обработка этого комплекса циклооктадиеном-1,5 в хлористом метилене приводит к образованию циклооктадиен-1,5-дурохинон-никеля (выход 40%). О наличии в комплексе A дурохинонового лиганда свидетельствует также разложение комплекса A в бензоле, при котором выделяется дурохинон с выходом 73%. Если термическое разложение комплекса A проводить в тетрагидрофуране или хлористом метилене, то реакция дает смесь продуктов, из которых методом газо-жидкостной хроматографии удалось идентифицировать только дурохинон.

О присутствии в комплексе A аллильного лиганда говорят результаты, полученные при бромировании комплекса A. Действие брома на комплекс A в растворе хлористого метилене приводит к сложной смеси продуктов. Из раствора при стоянии вышадает в осадок вещество, имеющее согласно данным элементарного анализа и по масс-спектру состав $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_2$. Газохроматографический анализ оставшейся смеси показал, что она содержит 75% трибромпропана, 3% дурохинона, 13% тетрабром-гексана и 9% неидентифицированных продуктов. Сравнение количества трибромпропана с количеством образовавшегося Ni^{2+} , определенным полярографически, показало, что в комплексе A с одним атомом никеля связаны два аллильных лиганда. Полученные результаты позволяют нам пред-

положить для комплекса А структуру, в которой атом никеля координирован с двумя аллильными лигандами и дурохиноном, причем в координации с металлом, вероятно, участвует только одна из двойных связей дурохинона. По-видимому, последнее обстоятельство является одной из причин появления двух сигналов метильных групп в спектре п.м.р.:



комплекс (A)



комплекс (A)

ЦОД-1,5

ЦОД-1,5 = циклооктадиен-1,5

Δ

DQ + диаллил

Эти данные были подтверждены изучением масс-спектра комплекса А. Оказалось, самым тяжелым ионом в масс-спектре комплекса А является ион с m/e 246, отвечающий соединению дурохинон + два аллила, который распадается с выбросом CO, CH₃, C₃H₄. Пик иона с m/e 205, соответствующий соединению дурохинон + аллил, имеет незначительную интенсивность. Он, по-видимому, образуется из иона с m/e 246 в результате выброса C₃H₅ или иона с m/e 206 в результате элиминирования H-атома. В масс-спектре комплекса А отсутствуют фрагменты, содержащие Ni. Аналогично обстоит дело в случае бис-(дурохинон)-никеля, в масс-спектре которого самым тяжелым является ион с m/e 164, отвечающий молекулярному иону дурохинона.

Таким образом, в настоящей работе нам удалось показать, что бис- π -аллилникель можно успешно применять для синтеза хиноновых и смешанных олефин-хиноновых комплексов никеля.

Все опыты по синтезу и выделению комплексов никеля проведены в атмосфере аргона в абсолютных растворителях, предварительно перегнанных в аргоне. Количество бис- π -аллилникеля в исходных растворах определялось комплексонометрическим титрованием (1).

Газохроматографический анализ проводился на хроматографе фирмы «Varian Aerograph» модели 1860-4 (с детектором по теплопроводности) с двумя дифференциальными колонками длиной 1,5 м и паружным диаметром 6 мм при программировании температуры от 70 до 190°. В качестве наполнителя использован Varoport (зернением 100—120 меш.), пропитанный 3% SE-30. Скорость гелия 40 мл/мин.

Масс-спектры сняты на приборе MX-1303 с системой испарения вещества непосредственно в ионном источнике вблизи области ионизации.

1. Бис-(дурохинон)-никель. а) Эфирный раствор, содержащий 1,15 г (8 ммол.) бис- π -аллилникеля (1) быстро прилит к 2,70 г (10 ммол.) дурохинона и оставлен стоять при комнатной температуре 7 суток. Затем реакционная смесь упарена досуха, твердый остаток экстрагирован хлористым метиленом в аппарате Сокслета. Выделенный после испарения растворителя бис-(дурохинон)-никель тщательно промыт эфиром и перекристаллизован из хлороформа. Получено 0,93 г. (29%) бис-(дурохинон)-ни-

келя. И.-к. и спектры я.м.р. бис-(дурохинон)-никеля согласуются с литературными данными (3, 5).

б) Тетрагидроурановый раствор, содержащий 2,37 г (17 ммл.) бис- π -аллилникеля и 5,5 г (35 ммл.) дурохинона кипятился в течение 5 час. Дальнейшая обработка реакционной смеси проводилась так, как описано в предыдущем опыте. Получено 0,76 г (12%) бис-(дурохинон)-никеля.

в) Смесь 0,87 г (6 ммл.) бис- π -аллилникеля и 2 г (12 ммл.) дурохинона растворена в хлористом метилене и оставлена стоять при комнатной температуре 7 суток. Выделение бис-(дурохинон)-никеля проведено аналогично опыту а). Получено 0,05 г (2%) этого комплекса.

г) Бензольный раствор, содержащий 1,18 г (8,5 ммл.) бис- π -аллилникеля и 2,74 г (17 ммл.) дурохинона, оставлен стоять при комнатной температуре 7 суток. Дальнейшая обработка реакционной смеси проведена так же, как в опыте а). Получено 0,4 г (12%) бис-(дурохинон)-никеля.

2. Комплекс А. К 2,2 г (13 ммл.) дурохинона прибавлен эфирный раствор 1,88 г (13 ммл.) бис- π -аллилникеля. Реакционная смесь оставлена при 0° на 6—8 час. Эфирный раствор постепенно окрашивается в красный цвет, а через час из него начинают выпадать кристаллы. Выпавший кирпично-красный осадок отфильтрован, тщательно промыт а.с. эфиром, высушен в вакууме. Получено 2,57 г (63%) комплекса, который хорошо растворим в хлористом метилене, хлороформе и ТГФ, умеренно в бензоле, плохо в эфире. Комплекс крайне чувствителен к кислороду воздуха. Его не удалось очистить, поскольку он быстро разлагается при повторном растворении.

Масс-спектр комплекса А снят при температуре 30° и ионизирующем напряжении 30 в: 246* (0,6), 231(0,7), 218(1,8), 206(15), 205(3,5), 191(14), 179(14), 178(100), 165(57), 163(57), 150(43), 139(12), 138(17), 137(30), 136(18), 135(42), 123(17), 122(19), 121(16), 119(10), 110(46), 109(82), 107(15), 96(9), 95(13), 93(11), 91(13), 83(27), 82(50), 81(21), 79(16), 77(10), 65(33), 55(58), 54(82), 53(26), 43(15), 41(29), 39(25).

3. Реакция комплекса А с дурохинопом. Раствор 1,52 г (5 ммл.) комплекса А и 1,6 г (10 ммл.) дурохинона в 65 мл бензола выдерживался при комнатной температуре 7 суток. Затем растворитель отогнан в вакууме досуха. Твердый остаток экстрагирован хлористым метиленом; полученный раствор упарен до минимального объема и к нему прибавлен петролейный эфир. Вес выпавшего бис-(дурохинон)-никеля составил 0,55 г (28%), т. разл. $\sim 205^\circ$ (3). Из маточного раствора после удаления растворителя и последующей кристаллизации из спирта выделено 1,44 г дурохинона.

4. Реакция комплекса А с циклооктадиеном-1,5. К 3,5 г (11 ммл.) комплекса А прибавлена смесь, состоящая из 20 мл хлористого метиlena и 16 мл циклооктадиена-1,5. Полученный раствор оставлен стоять при комнатной температуре 24 часа. После упаривания растворителя в вакууме остаток растворен в небольшом количестве хлористого метиlena и обработан петролейным эфиром. Выпавший осадок отфильтрован и повторно переосажден из хлористого метиlena. Получено 1,55 г (40%) циклооктадиен-1,5-дурохинонникеля. И.-к. спектры и спектры я.м.р. комплекса совпадают с литературными данными (3, 5).

5. Разложение комплекса А в бензоле. Раствор 2,18 г (6 ммл.) комплекса А в 50 мл бензола оставлен стоять при комнатной температуре 7 суток. Дальнейшая обработка реакционной смеси проведена так же, как описано в опыте 3. Выделено 0,06 г бис-(дурохинон)-никеля и 0,8 г (73%) дурохинона. Смешанная проба с заведомым образцом не дает депрессии температуры плавления (6).

6. Бромирование комплекса А. Раствор 1,87 г (6 ммл.) комплекса А в хлористом метилене прибавлен быстро к раствору 3 мл

* Значения m/e , в скобках указаны интенсивности соответствующих ионов.

(59 ммол.) брома в хлористом метилене, охлажденному до -80° . Реакционная смесь перемешивалась 30 мин. при -80° и 1 час при комнатной температуре. Затем она дважды промыта водой, дважды раствором Na_2SO_3 и снова водой, высушена над MgSO_4 . После упаривания растворителя получено 5,40 г продуктов бромирования, которые далее обработаны небольшим количеством хлористого метилена. Нерастворившееся при этом вещество отфильтровано, высушено на воздухе, вес его 0,75 г. Оно очищено хроматографированием в тонком слое на окиси алюминия в хлороформе, т. пл. 172,5—173,5°.

Найдено %: C 42,93; H 4,93; Br 43,88
 $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_2$ Вычислено %: C 42,65; H 4,95; Br 43,66

Масс-спектр для этого вещества снят при температуре 60° и ионизирующем напряжении 30 в: (368(0,5), 366(0,9), 364(0,5)) M^+ , 352(0,2), 350(0,4), 328(0,2), 287(0,9), 285(1,0), 205(2,2), 204(1,4), 191(0,8), 190(1,6), 189(1,1), 178(1,6), 177(1,0), 176(0,8), 175(1,7), 165(100), 163(6), 137(12), 136(6), 121(7), 109(4), 78(6).

Оставшийся маточный раствор, содержащий бромированные продукты в количестве 4,65 г, проанализирован газохроматографически. В нем находится 75% трибромпропана, 3% дурохинона, 13% тетрабромгексана и 9% неидентифицированных продуктов.

Содержание ионов Ni^{2+} , определенное полярографически, в объединенных водных вытяжках составляет 0,006 г-ионов. Отношение количества образовавшегося трибромпропана в молях к количеству г-ионов никеля равно 2 : 1.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
24 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ G. Wilke, B. Bogdanovič, Angew. Chem., **73**, 756 (1961); G. Wilke, B. Bogdanovič et al., Angew. Chem. Int. Ed., **5**, 151 (1966); Б. А. Долгоплоск и др., Полимеризация диенов под влиянием π-аллильных комплексов, М., 1968; Р. Heimbach, P. W. Jolly, G. Wilke, Adv. Organomet. Chem., **8**, 29 (1970). ² G. N. Schrauzer, Adv. Organomet. Chem., **2**, 1 (1964). ³ G. N. Schrauzer, H. Thuglet, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6420 (1960); Zs. Naturforsch., **17b**, 73 (1962). ⁴ Р. Пршибиль, Комплексы в химическом анализе, ИЛ, 1960, 307. ⁵ G. N. Schrauzer, H. Thuglet, Chem. Ber., **96**, 1760 (1963). ⁶ L. I. Smith, R. O. Denyes, J. Am. Chem. Soc., **58**, 306 (1936).