

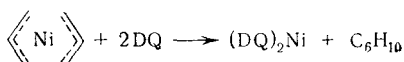
УДК 541.49:546.74+547.567

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 <sup>(1)</sup>. Однако до сих пор их не использовали в синтезе комплексов нульвалентного никеля, для получения которых обычно употребляли тетракарбонил никеля <sup>(2)</sup>. Нам казалось интересным исследовать взаимодействие бис-π-аллилникеля с дурохиноном, для которого известны устойчивые комплексы никеля: бис-(дурохинон)-никель (0) и олефин-дурохинонникель (0) <sup>(3)</sup>. 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

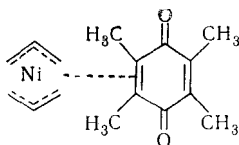
Замена эфира на тетрагидрофуран, бензол или хлористый метилен понижает выход бис-(дурохинон)-никеля до 12, 12 и 2%, соответственно.

Если реакцию между бис-π-аллилникелем и дурохиноном проводить в эфирном растворе при 0°, то из него медленно выпадают кирпично-красные кристаллы. Образующийся комплекс (А) 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.

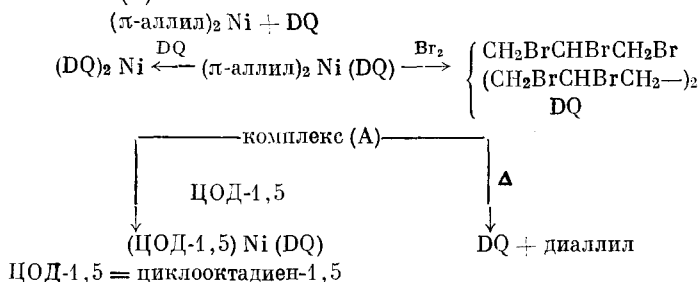
Для доказательства строения комплекса А были проведены следующие реакции. При взаимодействии комплекса А с дурохиноном в бензольном растворе при комнатной температуре образуется бис-(дурохинон)-никель (выход 28%). Обработка этого комплекса циклооктадиеном-1,5 в хлористом метиле приводит к образованию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

О присутствии в комплексе А аллильного лиганда говорят результаты, полученные при бромировании комплекса А. Действие брома на комплекс А в растворе хлористого метилена приводит к сложной смеси продуктов. Из раствора при стоянии выпадает 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% тетрабромгексана и 9% неидентифицированных продуктов. Сравнение количества трибромпропана с количеством образовавшегося  $\text{Ni}^{2+}$ , определенным полярографически, показало, что в комплексе А 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 duroхиноном, причем в координации с металлом, вероятно, участвует только одна из двойных связей duroхинона. По-видимому, последнее обстоятельство является одной из причин появления двух сигналов метильных групп в спектре п.м.р.:



комплекс (А)



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 duroхинон + два аллила, который распадается с выбросом CO, CH<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>. Пик иона с  $m/e$  205, соответствующий соединению duroхинон + аллил, имеет незначительную интенсивность. Он, по-видимому, образуется из иона с  $m/e$  246 в результате выброса C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> 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-(duрохинон)-никеля, в масс-спектре которого самым тяжелым является ион с  $m/e$  164, отвечающий молекулярному иону duroхинона.

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 (<sup>1</sup>).

Газохроматографический анализ проводился на хроматографе фирмы «Varian Aerograph» модели 1860-4 (с детектором по теплопроводности) с двумя дифференциально включенными колонками длиной 1,5 м и наружным 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-(duрохинон)-никель. а) Эфирный раствор, содержащий 1,15 г (8 ммол.) бис-π-аллилникеля (<sup>1</sup>) быстро прилит к 2,70 г (16 ммол.) duroхинона и оставлен стоять при комнатной температуре 7 суток. Затем реакционная смесь упарена досуха, твердый остаток экстрагирован хлористым метилом в аппарате Сокслета. Выделенный после испарения растворителя бис-(duрохинон)-никель тщательно промыт эфиром и перекристаллизован из хлороформа. Получено 0,93 г. (29%) бис-(duрохинон)-ни-

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

б) Тетрагидрофурановый раствор, содержащий 2,37 г (17 ммол.) бис-п-аллилникеля и 5,5 г (35 ммол.) дурухинона кипятится 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 ммол.) бис-п-аллилникеля и 2 г (12 ммол.) дурухинона растворена в хлористом метиле 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 ммол.) бис-п-аллилникеля и 2,74 г (17 ммол.) дурухинона, 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 ммол.) дурухинона прибавлен эфирный раствор 1,88 г (13 ммол.) бис-п-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 абс. эфиром, высушен в вакууме. Получено 2,57 г (63%) комплекса, который хорошо растворим в хлористом метиле, 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 дурухиноном. Раствор 1,52 г (5 ммол.) комплекса А и 1,6 г (10 ммол.) дурухинона в 65 мл бензола выдерживался при комнатной температуре 7 суток. Затем растворитель отогнан в вакууме досуха. Твердый остаток экстрагирован хлористым метиле; полученный раствор упарен до минимального объема и к нему прибавлен петролейный эфир. Вес выпавшего бис-(дурохинон)-никеля составил 0,55 г (28%), т. разл. ~ 205° (<sup>3</sup>). Из маточного раствора после удаления растворителя и последующей кристаллизации из спирта выделено 1,44 г дурухинона.

4. Реакция комплекса А с циклооктадиеном - 1,5. К 3,5 г (11 ммол.) комплекса А прибавлена смесь, состоящая из 20 мл хлористого метилена 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 метилена и обработан петролейным эфиром. Выпавший осадок отфильтрован и повторно переосажден из хлористого метилена. Получено 1,55 г (40%) циклооктадиен-1,5-дурухионникеля. И.-к. спектры и спектры я.м.р. комплекса совпадают с литературными данными (<sup>3</sup>, <sup>5</sup>).

5. Разложение комплекса А в бензоле. Раствор 2,18 г (6 ммол.) 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%) дурухинона. Смешанная проба с заведомым образцом не дает депрессии температуры плавления (<sup>6</sup>).

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

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

(59 ммол.) брома в хлористом метиле, охлажденному до  $-80^{\circ}$ . Реакционная смесь перемешивалась 30 мин. при  $-80^{\circ}$  и 1 час при комнатной температуре. Затем она дважды промыта водой, дважды раствором  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и снова водой, высушена над  $\text{MgSO}_4$ . 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  $60^{\circ}$  и ионизирующем напряжении 30 в: (368(0,5), 366(0,9), 364(0,5))  $\text{M}^+$ , 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% дурухинона, 13% тетрабромгексана и 9% неидентифицированных продуктов.

Содержание ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , 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

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