

УДК 541.49+547.514.72+547.241+661.668+546.711

ХИМИЯ

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, К. Н. АНИСИМОВ, З. П. ВАЛУЕВА

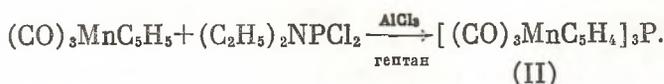
ТРИС-(ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛТРИКАРБОНИЛМАРГАНЕЦ)-
ФОСФИН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

В работе (1) изучены катализируемые хлористым алюминием реакции ферроцена с алкилзамещенными амидодихлор-, диамидохлор- и триамидофосфитами в гептане. При этом установлено, что реакционная способность трехвалентных фосфорных соединений изменяется в следующей последовательности:



Из N, N-диалкиламидодихлорфосфитов большую реакционную способность показал $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NPCl}_2$. Взаимодействие последнего с ферроценом в присутствии AlCl_3 при продолжительном нагревании (20 час.) в гептане даже при эквимольном соотношении реагентов протекает с образованием сложной смеси продуктов (выделены ферроценилдихлорфосфин (5%), диферроценилфосфиновая кислота (15%), N,N-диэтиламидодиферроценилфосфиновая кислота (13%), диферроценилхлорфосфин (9%) и триферроценилфосфиноксид (53%). Увеличение избытка ферроцена (молярное соотношение $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe} : (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NPCl}_2 : \text{AlCl}_3 = 3 : 1 : 3$) приводит к резкому сокращению продуктов реакции и образованию в основном триферроценилфосфина, выделяемого также в виде его оксида с общим выходом 70% (2, 3).

Следует отметить, что авторы впервые применили трехвалентные фосфорные соединения типа P—N для введения фосфора в ароматическую систему. В связи с этим представлялось интересным исследовать взаимодействие N,N-диэтиламидодихлорфосфита с другими металлоорганическими комплексами, обладающими ароматическими свойствами. В настоящей работе $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NPCl}_2$ (I) использован в реакции с циклопентадиенилтрикарбонилмарганцем (ЦТМ) и хлористым алюминием (молярное соотношение 1 : 3 : 3 соответственно). Найдено, что в условиях (2, 3), аналогичных реакции ферроцена, из ЦТМ практически не образуется трис-(циклопентадиенилтрикарбонилмарганец)-фосфин (выделены следы), и 47% исходного комплекса остаются непрореагировавшими. Трис-(циклопентадиенилтрикарбонилмарганец)-фосфин (сокращенное название трис-(ЦТМ)-фосфин) (II) был получен с выходом 20,5% при уменьшении количества растворителя в 3,5 раза. При этом оптимальная продолжительность нагревания реакционной смеси (100°) составила 12 час. Из реакционной смеси также выделено 41,5% непрореагировавшего ЦТМ.



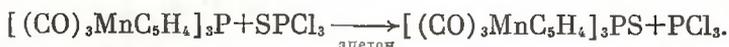
II представляет собой светло-желтое кристаллическое вещество с т. пл. 233–234°, однако II термически неустойчив. Невозможным оказалось обычное определение его температуры плавления, которую устанавливали путем внесения капилляра с веществом в печь-блок при температуре 225°. В отличие от триферроценилфосфина, II устойчив к действию кислорода воздуха при комнатной температуре. Так, при барботировании

воздуха через бензольный раствор II в течение 24 час. образования трис-(ЦТМ)-фосфиноксида не наблюдалось. Последний был получен при действии на II 3% раствора H₂O₂ в ацетоне при комнатной температуре



Трис-(ЦТМ)-фосфиноксид практически нерастворим в органических растворителях, растворяется в концентрированной серной кислоте, из раствора которой его можно высадить водой.

При действии на II тиохлоридом фосфора в ацетоне образуется трис-(ЦТМ)-фосфинсульфид, растворимый в ацетоне, бензоле, слабо — в хлороформе, нерастворимый в петролейном эфире и этиловом спирте.



II легко образует четвертичную соль, присоединяя при комнатной температуре иодистый метил



Соль растворима в ацетоне, этиловом спирте, нерастворима в петролейном эфире, бензоле.

И.-к. спектры на приборе UR-20 в таблетке с KBr, спектры п.м.р. — на спектрометре R-20 «Хигачи — Перкин — Эльмер» с рабочей частотой 60 Мгц в растворе хлороформа с использованием тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта.

Получение I. В колбе объемом 1 л к охлажденному до 0° раствору 73,2 г (1 мол.) (C₂H₅)₂NH в петролейном эфире (т. кип. 35—45°, 500 мл) при перемешивании по каплям добавлено 68,7 г (0,5 мол.) PCl₃ в течение часа. Затем охлаждение прекращено, и реакционная смесь, после того как ее температура повысилась до комнатной, перемешивалась еще 30 мин. Смесь отфильтрована, из фильтра отогнан петролейный эфир на водяной бане, остаток дважды перегнан в вакууме. Получено 66,53 г (76,5%) I. Т. кип., 72—74°/12—13 мм. Лит. данные (4, 5): 73—74°/13 мм и 72—75°/14 мм.

Синтез II. В продутую аргоном колбу внесено 15,35 г (0,075 мол.) ЦТМ, 10 г (0,075 мол.) AlCl₃ и 25 мл гептана. При перемешивании к суспензии добавлено 4,35 г (0,025 мол.) I в 25 мл гептана. Смесь нагрета при 100° (температура силиконовой бани) в медленном токе аргона 12 час. От охлажденной реакционной смеси, представляющей собой желтый раствор и густую массу темно-вишневого цвета, декантирован гептановый раствор, из которого выделено 2,52 г. (16,5% от исходного) ЦТМ. Масса вылита в ледяную воду, экстрагирована 200 мл бензола и отфильтрована. Осадок на фильтре промыт 50 мл бензола и отброшен. В осадке по данным и.-к. спектра трис-(ЦТМ)-фосфиноксид отсутствует. Бензольная вытяжка промыта водой и высушена над MgSO₄. После удаления растворителя остаток (по данным и.-к. спектра не содержит трис-(ЦТМ)-фосфиноксида) вновь растворен в 15 мл бензола и хроматографирован на Al₂O₃ второй степени активности. Гексаном элюирована смесь ЦТМ и II, которая далее разделена экстракцией гексаном. Получено 3,83 г (25% от исходного) ЦТМ и 3,28 г (20,5%) II. Температура плавления ЦТМ (из гексана) и смешанной пробы с заведомым образцом 75—76° (аналогично идентифицирован ЦТМ из декантированного гептанового раствора). II представляет собой светло-желтые кристаллы (иглы) с т. пл. 233—234° (из смеси ацетон — этиловый спирт, 1 : 3).

Найдено %: Н 1,83; С 45,04; Р 4,85; Мп 25,88
 С₂₄Н₁₂О₉Мп₃Р. Вычислено %: Н 1,89; С 45,02; Р 4,84; Мп 25,74

II растворяется в ацетоне, бензоле, хлористом метиле, хлороформе и практически нерастворим в гептане, этиловом и метиловом спиртах, четыреххлористом углероде; II сублимируется при 180–230° (10⁻² мм) с разложением.

И.-к. спектр II приведен на рис. 1а. В спектре п.м.р. II наблюдается два мультиплета равной интенсивности, отвечающие α- и β-протонам C₅H₄-групп (δ 4,97 и 4,80 м.д.) Форма этих сигналов — псевдоквартет — обусловлена близостью абсолютных величин констант спин-спинового взаимодействия J_{H¹-с-с-н¹}, J_{H¹-с-с-с-н¹}, J_{P³¹-с-с-н¹} и J_{P³¹-с-с-с-н¹}.

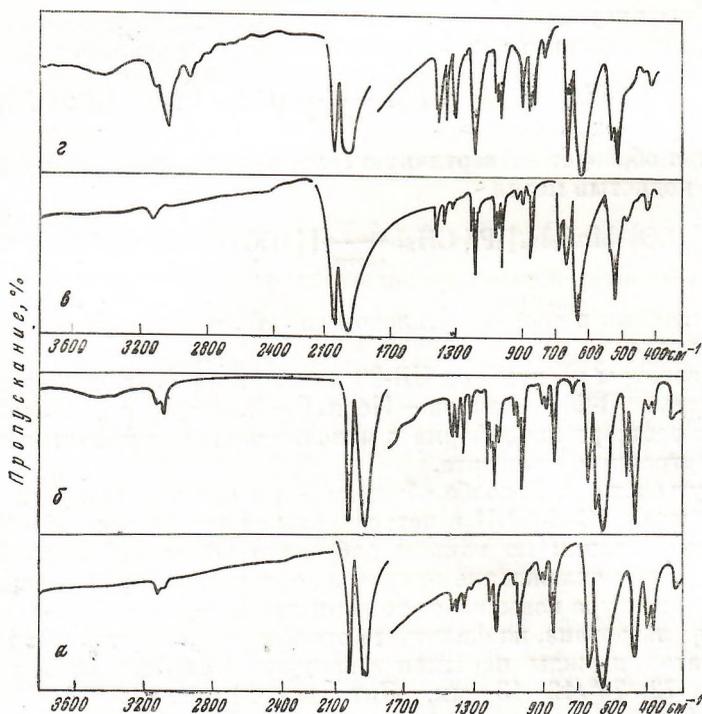


Рис. 1. И.-к. спектры [(CO)₃MnC₅H₄]₃P (а), [(CO)₃MnC₅H₄]₃PO (б), [(CO)₃MnC₅H₄]₃PS (в), [(CO)₃MnC₅H₄]₃PCH₃+J- (г)

Реакция II с H₂O₂. К раствору 0,64 г. (0,001 мол.) II в 100 мл ацетона добавлено 11 мл 3% H₂O₂. Через 30 мин. из раствора начали выпадать светло-желтые кристаллы (мелкие иглы). Смесь выдержана при комнатной температуре 2 часа. Кристаллы отфильтрованы, промыты абс. ацетоном и высушены на воздухе. Вес 0,29 г. Вещество не плавится при нагревании до 300°.

Найдено %: Н 1,85; С 44,01; Р 4,70; Мп 25,02
C₂₁H₁₂O₁₀Mn₃P. Вычислено %: Н 1,85; С 43,93; Р 4,72; Мп 25,11

Из фильтрата удален ацетон в вакууме до появления кристаллов, которые отфильтрованы, промыты абс. ацетоном. Получено еще 0,30 г [(CO)₃MnC₅H₄]₃PO, и.-к. спектр которого идентичен и.-к. спектру его аналитического образца (см. рис. 1б). Общий выход 0,59 г (90%).

Реакция II с SPCl₃. Тиохлорид фосфора получен по методике (°). К раствору 0,32 г (0,0005 мол.) II в 10 мл абс. ацетона добавлено 2,54 г (0,0150 мол.) SPCl₃, и смесь выдержана при комнатной температуре трое суток. Затем реакционная смесь концентрирована в вакууме до 5 мл, к остатку прибавлено 15 мл этилового спирта. Выпавшие кристаллы отфильтрованы, промыты этиловым спиртом и высушены на воздухе. Полу-

чено 0,29 г (86,5%) светло-желтых кристаллов $[(CO)_3MnC_5H_5]_3PS$. Т. пл. 293—293,5° (из смеси бензол — этиловый эфир, 1 : 1; капилляр с веществом внесен в печь-блок при 281°).

Найдено %: Н 1,82; С 42,86; Р 4,69; S 5,13
 $C_{24}H_{12}O_9Mn_3PS$. Вычислено %: Н 1,80; С 42,88; Р 4,61; S 4,77

И.-к. спектр соединения см. рис. 1в. Вид спектра п.м.р. трис-(ЦТМ)-фосфинсульфида аналогичен п.м.р. спектру трис-(ЦТМ)-фосфина, а сигналы α - и β -протонов C_5H_5 -групп из-за электроноакцепторного влияния атома серы смещены в слабое поле (δ 5,34 и 4,87 м.д.).

Реакция II с CH_3J . Смесь 0,64 г (0,001 мол.) II в 15 мл абсолютного ацетона и 4,6 г (0,030 мол.) CH_3J выдержана при комнатной температуре трое суток, концентрирована в вакууме до 5 мл, к остатку прибавлено 15 мл бензола. Выпавший осадок промыт бензолом и высушен на воздухе. Получено 0,7 г (89,5%) $[(CO)_3MnC_5H_5]_3PCN_3]^+J^-$. Т. пл. с разложением 262° (из этилового спирта; капилляр с веществом внесен в печь-блок при 257°).

Найдено %: Н 1,96; С 38,51; Р 3,95; J 16,25; Mn 21,04
 $C_{25}H_{15}O_9Mn_3PJ$. Вычислено %: Н 1,94; С 38,39; Р 3,96; J 16,23; Mn 21,07

И.-к. спектр соединения см. рис. 1г.

Выражаем благодарность Л. А. Федорову, П. В. Петровскому и Б. В. Локшину за получение и обсуждение п.м.р. и и.-к. спектров.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
20 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ G. P. Sollott, W. R. Peterson, J. Organomet. Chem., v. 19, 143 (1969). ² G. P. Sollott, W. R. Peterson, J. Organomet. Chem., v. 4, 491 (1965). ³ G. P. Sollott, W. R. Peterson, U.S. Pat. 3 418 350, 1968; Chem. Abstr., v. 87958k (1969). ⁴ K. Issleib, W. Seidel, Chem. Ber., v. 92, 2681 (1959). ⁵ A. Michaelis, K. Luxemburg, Chem. Ber., v. 29, 710 (1896). ⁶ Г. Брауер, Руководство по препаративной неорганической химии, ИЛ, 1956, стр. 262.