

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Л. Г. МАКАРОВА, И. В. ПОЛОВЯНЮК

**СИНТЕЗ  $\sigma$ -ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ  
ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЖЕЛЕЗОДИКАРБОНИЛА  
ЧЕРЕЗ МЕТАЛЛКАРБОНИЛЬНЫЕ ОНИЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

Ранее <sup>(1)</sup> нами разработан метод синтеза  $\sigma$ -арильных комплексов железа  $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{Ar}$ - $\sigma$  арилированием аниона  $\pi$ -циклопентадиенилжелезодикарбонила ониевыми соединениями типа  $\text{Ar}_n\text{E}^+\text{X}^-$ , где  $\text{E}=\text{J}$ ,  $n=2$ ;  $\text{E}=\text{S}$ ,  $n=3$ ;  $\text{X}=\text{J}$ ,  $\text{BF}_4$ . В дальнейшем этот метод применен для синтеза  $\sigma$ -производных  $\pi$ -циклопентадиенилкарбониллов других переходных металлов <sup>(2, 3)</sup>.

В настоящей работе мы синтезировали  $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{R}$ - $\sigma$ , используя в качестве исходного ониевого соединения  $\{[\text{CrFe}(\text{CO})_2]_2\text{J}\}\text{BF}_4$ , полученное по <sup>(4, 5)</sup>, а в качестве источника анионов металлоорганические соединения натрия и магния.

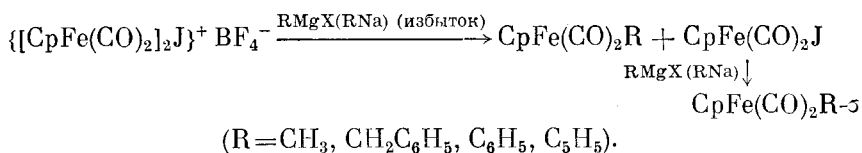
Нами найдено, что реакция  $\{[\text{CrFe}(\text{CO})_2]_2\text{J}\}\text{BF}_4$  с реактивом Гриньяра  $(\text{CH}_3\text{MgJ}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ ) и циклопентадиенидом натрия протекает легко при перемешивании смеси реагентов в ТГФ при комнатной температуре с образованием соответствующих  $\sigma$ -комплексов циклопентадиенилжелезодикарбонила.

Продукты реакции выделены хроматографически на колонке с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{R}$  ( $\text{R}=\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ) получены с практически количественным выходом и являются по существу единственными железосодержащими продуктами реакции. При этом обнаружены только следы  $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{J}$ .

Комплексы  $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_5$ - $\sigma$  получен с выходом 40%, причем в небольшом количестве выделены  $[\text{CrFe}(\text{CO})_2]_2$  и ферроцен.

Из реакции металлкарбонильной иодониевой соли с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  выделены 25%  $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_5$ - $\sigma$ , а также значительные количества иодида  $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{J}$  и  $[\text{CrFe}(\text{CO})_2]_2$ .

Мы предполагаем, что арилирование  $\{[\text{CrFe}(\text{CO})_2]_2\text{J}\}^+\text{BF}_4^-$  органическими соединениями  $\text{Mg}$  и  $\text{Na}$  протекает в две стадии: арилирование катиона ониевого соли анионом  $\text{R}^-$  ( $\text{RMgX}$  и  $\text{RNa}$ ) с образованием  $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{R}$ - $\sigma$  и  $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{J}$ , и взаимодействие последнего со второй молекулой  $\text{RMgX}$  ( $\text{RNa}$ ), которое также дает  $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{R}$ - $\sigma$



Вторая стадия аналогична методу получения  $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{R}$ - $\sigma$ , описанному в литературе <sup>(6)</sup> (однако суммарный выход  $\sigma$ -комплексов в нашем случае выше).

Таким образом, при образовании  $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{R}$ - $\sigma$  по осуществленному нами способу используются обе  $\text{CrFe}(\text{CO})_2$ -группировки исходной иодониевой соли.

Этот метод синтеза комплексов циклопентадиенилжелезодикарбонила с  $\sigma$ -связью  $\text{M}-\text{C}$  может служить дополнением к разработанному ранее ониевому методу синтеза арильных  $\sigma$ -комплексов.

Исходная соль подония  $\{[\text{CrFe}(\text{CO})_2]_2\text{J}\}\text{BF}_4$  получена по методу (4). И.-к. спектры сняты на спектрофотометре UR-20 (в растворе ТГФ). Реакции проводились в аргоне.

Общая методика получения  $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{R}-\sigma$ . К 0,2–0,5 г  $\{[\text{CrFe}(\text{CO})_2]_2\text{J}\}\text{BF}_4$  в 10–15 мл ТГФ прибавлен при перемешивании избыток\* реактива Гриньяра ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$  в эфире;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  в ТГФ) или  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Na}$  в ТГФ. Смесь перемешана при комнатной температуре 2–4 часа. Растворитель удален в вакууме. Остаток хроматографирован на колонке с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $3 \times 20$  см). В качестве элюента использована смесь бензол: петролейный эфир (1:9) (для элюирования комплекса  $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{R}-\sigma$  с постепенным увеличением содержания бензола).

При хроматографировании реакционной смеси, содержащей  $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{R}$  ( $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ), на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  проявилась только одна желтая полоса  $\sigma$ -комплекса. В случае  $\text{R}=\text{C}_5\text{H}_5$ , наряду с  $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5-\sigma$ , выделены очень небольшие количества  $[\text{CrFe}(\text{CO})_2]_2$  и ферроцена (с увеличением продолжительности реакции количество последних возрастает, поэтому оптимальное время этой реакции 2–1,5 часа).

В случае же  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ , кроме  $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_5-\sigma$ , выделены подид  $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{J}$  (18%) и димер (13%).

Вещества идентифицированы по ТСХ с заведомыми образцами и по и.-к. спектру. И.-к. спектры полученных соединений идентичны с приведенными для них (6, 7).

Выход хроматографических чистых  $\sigma$ -комплексов, считая на исходный  $\{[\text{CrFe}(\text{CO})_2]_2\text{J}\}\text{BF}_4$ , практически количественный для  $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{R}-\sigma$ , где  $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ , 40% для  $\text{R}=\text{C}_5\text{H}_5$  и 25% для  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ .

Таким образом, в результате проведенного исследования предложен новый метод синтеза  $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{R}-\sigma$  реакцией подониевой соли  $\{[\text{CrFe}(\text{CO})_2]_2\text{J}\}\text{BF}_4$  с  $\text{RMgX}$  и  $\text{RNa}$ .

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
11 IV 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Несмеянов, Ю. А. Чаповский, Л. Г. Макарова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1310; А. Н. Несмеянов, Ю. Чаповский et al., J. Organomet. Chem., v. 7, 329 (1967). <sup>2</sup> А. Н. Несмеянов, Ю. А. Чаповский и др., ДАН, 171, 637 (1966). <sup>3</sup> А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова, Н. А. Устынюк, J. Organomet. Chem., v. 23, 517 (1970). <sup>4</sup> E. O. Fisher, E. Moser, J. Organomet. Chem., v. 3, 16 (1965); Zs. Naturforsch., B. 20b, 184 (1965). <sup>5</sup> E. O. Fischer, E. Moser, Zs. anorg. Chem., B. 342, 156 (1966). <sup>6</sup> T. S. Piper, G. Wilkinson, J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 3, 104 (1956). <sup>7</sup> L. P. Bibler, A. Wojchicki, J. Am. Chem. Soc., v. 88, 4862 (1966).

\* Значительный избыток  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$  и 1,5-кратный избыток  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ .