

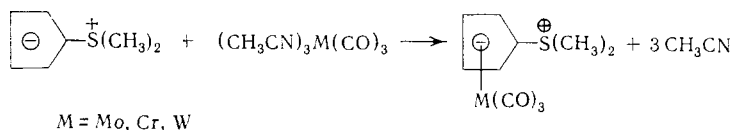
УДК 547.1'3+541.49+546.76+546.78

ХИМИЯ

В. Н. СЕТКИНА, В. И. ЗДАНОВИЧ, А. Ж. ЖАКАЕВА, Ю. С. НЕКРАСОВ,  
Н. И. ВАСЮКОВА, член-корреспондент АН СССР Д. Н. КУРСАНОВ

### КОМПЛЕКСЫ ДИМЕТИЛСУЛЬФОНИЙЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛИДА С КАРБОНИЛАМИ МЕТАЛЛОВ VI В ГРУППЫ

Ранее мы сообщили о получении диметилсульфонийциклопентадиенилид молибдентрикарбонила (I) (1). В настоящей работе приводятся синтез и физико-химические свойства диметилсульфонийциклопентадиенилид хромтрикарбонила (II) и диметилсульфонийциклопентадиенилид вольфрамтрикарбонила (III). Синтез проводили по методике, описанной для молибденового аналога I по схеме:



Комплексы II и III представляют собой желтые кристаллические вещества, относительно устойчивые на воздухе в твердом виде. Они не растворимы в бензоле, хлороформе, эфире, умеренно в ацетоне и хорошо растворимы в диметилсульфоксиде.

Растворимость комплексов уменьшается в ряду  $\text{Cr} > \text{Mo} > \text{W}$ . Растворы на воздухе постепенно разлагаются. Комплексы I, II и III имеют сходные физико-химические характеристики. Состав комплексов подтвержден элементным анализом. В табл. 1 приведены частоты валентных колебаний карбонильных групп  $\nu \text{CO}$  и данные п.м.р. спектров  $\text{C}_5\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_3)_2\text{M}(\text{CO})_3$ .

Ранее были приведены основные результаты масс-спектрометрического анализа I, подтверждающие предложенную структуру (см. схему 1).

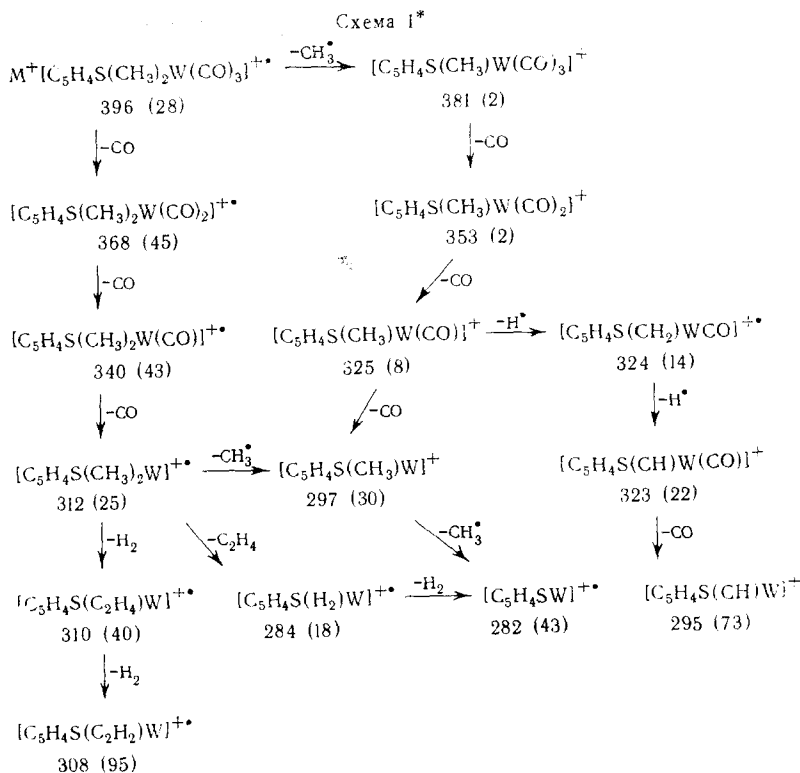
В настоящем сообщении мы приводим схему масс-спектрометрического распада комплексов такого типа на примере вольфрамового комплекса III (схема 1). В масс-спектре комплекса III присутствует молекулярный ион с массой 396, а подавляющее число фрагментных ионов приходится на долю вольфрама содержащих осколков. Молекулярный ион распадается одновременно по двум основным направлениям: а) с последовательным элиминированием трех CO-групп и образованием интенсивных ионов  $[\text{C}_5\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_3)_2\text{W}(\text{CO})_n]^+$  ( $n=0-2$ ), б) с выбросом  $\text{CH}_3$ -радикала и образованием ионов  $[\text{C}_5\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_3)\text{W}(\text{CO})_n]^+$  ( $n=0-3$ ).

Последовательное элиминирование двух атомов водорода из иона  $[\text{C}_5\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_3)\text{W}(\text{CO})]^+$  ( $m/e$  325) приводит к иону  $[\text{C}_5\text{H}_3\text{S}(\text{CH}_3)\text{W}(\text{CO})]^+$  ( $m/e$  323), который в свою очередь, выбрасывая карбонильную группу, дает интенсивный ион  $[\text{C}_5\text{H}_3\text{S}(\text{CH}_3)\text{W}]^+$  ( $m/e$  295). Последовательное отщепление двух молекул  $\text{H}_2$  из иона  $[\text{C}_5\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_3)_2\text{W}]^+$  ( $m/e$  312) приводит к ин-

Таблица 1

M	$\nu \text{CO}$ , $\text{cm}^{-1}$ *	Химический сдвиг $\delta$ , м.д. **	
		$\text{CH}_3$ - группа	$\text{C}_5\text{H}_4$ - кольцо
Cr	1820, 1920	3,05	4,69 5,25
Mo	1830, 1925	3,16	5,47 6,09
W	1820, 1915	3,12	5,33 5,92

\* В ацетоне.  
\*\* В  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ .



тенсивному пику  $[C_5H_4S(C_2H_2)W]^+$  ( $m/e$  308). Соответствующий комплекс хрома оказался трудно летучим. Он не испаряется в пределах  $t = 25-110^\circ C$ , а при температуре выше  $110^\circ C$  быстро разлагается, что не позволило получить его масс-спектр.

1) 1,0 г  $Cr(CO)_6$  и 50 мл ацетонитрила кипятили 12 час. в аргоне согласно методике (2). Избыток ацетонитрила удалили в вакууме, а к остатку добавили 15 мл диглима и 0,57 г диметилсульфонийциклопентадиенилида, синтезированного по методу (3). Полученный раствор оставили на ночь в аргоне. Выпавшие кристаллы отфильтровали, промыли эфиром и высушили. Получили зеленовато-желтые кристаллы, которые растворили в ацетоне и профильтровали через слой дезактивированной  $Al_2O_3$  в аргоне. После упаривания растворителя получили желтые кристаллы (0,38 г; 32% от теоретического).

Найдено %: Н 4,13; С 46,00; Cr 20,76; S 11,56  
 $C_{10}H_{10}CrSO_3$ . Вычислено %: Н 3,81; С 45,80; Cr 19,84; S 12,21

2) 2,1 г  $W(CO)_6$  и 60 мл ацетонитрила кипятили 33 часа в атмосфере аргона согласно методике (2). Затем избыток ацетонитрила удалили в вакууме. К остатку добавили 40 мл диглима и 0,75 г диметилсульфонийциклопентадиенилида. Сразу выпали бежевые кристаллы, которые отфильтровали в атмосфере аргона (0,60 г). Фильтрат оставили при  $20^\circ$  в течение суток. Выпали блестящие красные кристаллы (0,15 г). Из маточника путем высаживания гексаном получили еще 0,34 г красных кристаллов. Бежевые и красные кристаллы имеют одинаковый элементный анализ, п.-к.

\* В схеме приведены значения  $m/e$  и в скобках относительные интенсивности (в % от интенсивности максимального иона) соответствующих ионов с учетом только изотопа  $^{186}W$ .

и масс-спектры, что свидетельствует об идентичности их структур. Общий выход 1,09 г (47% от теоретического).

Найдено %: С 30,62; Н 2,54; S 8,12; W 46,71  
C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>WSO<sub>3</sub>. Вычислено %: С 30,45; Н 2,53; S 8,12; W 46,75

3) Ацетонитрил был очищен многократным кипячением над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и последующей перегонкой над свежепрокаленным K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Масс-спектр снят на приборе МХ-1303 с системой прямого ввода образца в ионный источник, при ионизирующем напряжении 30 эв, температуре напуска 75° и температуре ионизационной камеры 150°.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
19 VII 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. И. Зданович, А. Ж. Жакаева и др., J. Org. Chem., v. 64, 25 (1974). <sup>2</sup> D. P. Tate, W. R. Kipple, J. M. Augl, Inorg. Chem., v. 1, № 2, 433 (1962). <sup>3</sup> Z. Soshida, S. Ionedo, M. Hazama, J. Org. Chem., v. 37, № 9, 1364 (1972).