

В. Д. ШЕЛУДЯКОВ, А. И. ГУСЕВ, А. В. УВАРОВ, М. Г. ЛОСЬ

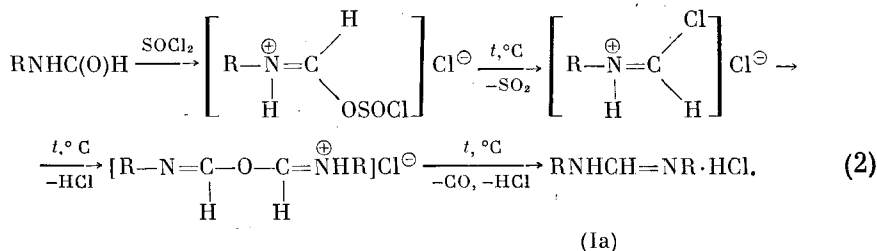
**ТЕТРАХЛОРОМАНГАНАТ
БИС-(ДИМЕТИЛАМИНО)-КАРБОНИЙ-ДИМЕТИЛАММОНИЯ**

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 9 X 1974)

Известно, что первый представитель алифатических диаминов — метилендиамин в свободном состоянии не существует (1). Недавно, однако, получено его N,N,N',N'-тетракис-(триметилсилил)-производное по следующей сложной схеме (2):



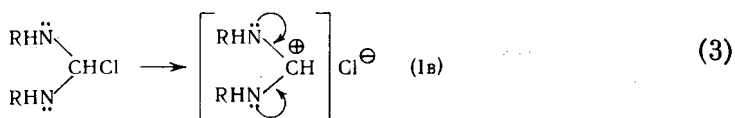
Известно также, что при действии SOCl_2 на формамиды образуются хлоридраты формамидинов (Ia) (3):



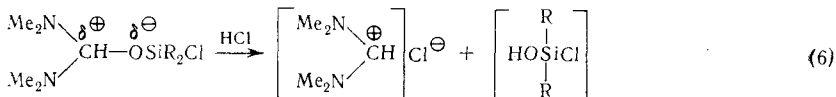
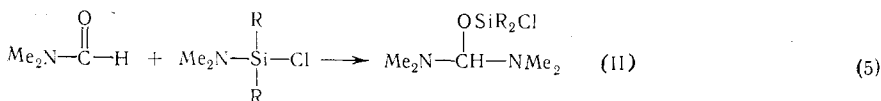
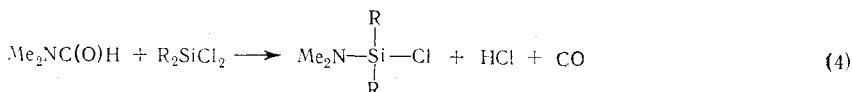
Нетрудно видеть, что эти соединения могут быть представлены в виде C—Cl-замещенных метилендиаминов:



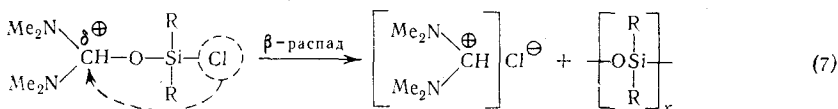
Солеобразный характер соединений Iб очевиден, если учесть стабилизацию карбокатиона за счет делокализации p-электронов двух геминально расположенных атомов азота:



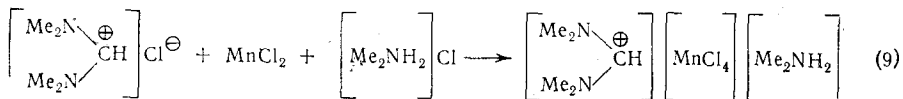
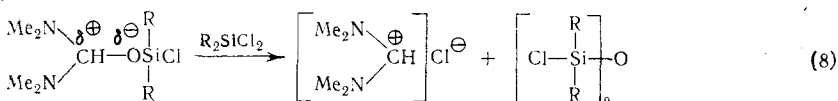
Оказалось, что соединения со структурой типа Iв образуются при нагревании смеси диорганилдихлорсилана и диметилформамида (ДМФА) в присутствии хлоридов металлов II группы от Mg до Hg и IV периода от Ca до Zn. В случае наиболее полно изученного варианта синтеза с использованием двуххлористого марганца, последовательность протекающих химических превращений представляется следующей:



или:



или:



R = Me, Ph; x ≥ 3

(III)

Расщепление C—N-связи в ДМФА под действием хлорсилана по природе своей аналогично подобной реакции с участием хлорангидридов карбоновых кислот⁽⁴⁾, а присоединение аминосилана по карбонильной группе ДМФА так же является новым проявлением известного свойства Si—N-связи⁽⁵⁻⁹⁾.

Несмотря на то что протекание заключительной стадии образования C-хлорметилендиамина по схемам (6)–(8) представляется равновероятным, все же следует отметить менее общий характер реакции (7), так как распад, например, бис-(диметиламино)-метоксипроизводного $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CHOSiPh}_3$ в случае трифенилхлорсилана теоретически невозможен, а реакция образования соответствующего дисилоксана имеет место⁽¹⁰⁾.

Необходимый для образования аммоний-карбониевого комплекса хлоргидрат диметиламина образуется при взаимодействии ДМФА с хлористым водородом⁽¹⁰⁾.

Состав и строение тетрахлорманганата бис-(диметиламино)-карбоний-диметиламмония (III) подтверждено данными по электропроводности, магнитной восприимчивости, элементному и рентгеноструктурному анализам, химическим свойствам, п.-к. и масс-спектрометрии. Установлено, что соединение III кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/b$ со следующими параметрами элементарной ячейки: $a=8,529$, $b=14,499$, $c=13,659$ Å; $\gamma=99,91^\circ$ и $Z=4$.

Структура построена из дискретных анионов MnCl_4^{-2} и катионов $[\text{Me}_2\text{NH}_2]^{\oplus}$ и $[\text{Me}_2\text{NCHMe}_2]^{\oplus}$. Длины связей и валентные углы приведены на рис. 1. В карбокатионе обращает на себя внимание плоская конфигурация атомов азота $\text{N}_{(1)}$ и $\text{N}_{(2)}$, так как сумма валентных углов близка к 360° , а короткие связи атомов $\text{N}_{(1)}-\text{C}_{(3)}$ и $\text{N}_{(2)}-\text{C}_{(3)}$ соответствуют стандартной двойной связи $\text{N}=\text{C}$ (1,28 Å)⁽¹¹⁾.

В масс-спектре этих соединений пик молекулярного иона отсутствует, и спектр характеризуется фрагментационным ионом с массой 101, соответствующей иону бис-(диметиламино)-карбония, и продуктами его дальнейше-

го распада. Имеется также пик с массой 46, отвечающей иону диметиламмония.

И.-к. спектры соли III, как и солей с другим центральным атомом в анионе, например Zn, Ca, Co, Cu, Mg, Cd, Sr и т. д., характеризуется интенсивным поглощением в области 1701–1709 см⁻¹, обусловленным валентными колебаниями $\text{>N}^{\delta\oplus} \cdots \text{C-связей}$ $\text{>N}^{\delta\oplus} \cdots \text{CH} \cdots \text{N}^{\delta\oplus}$ структурного фраг-

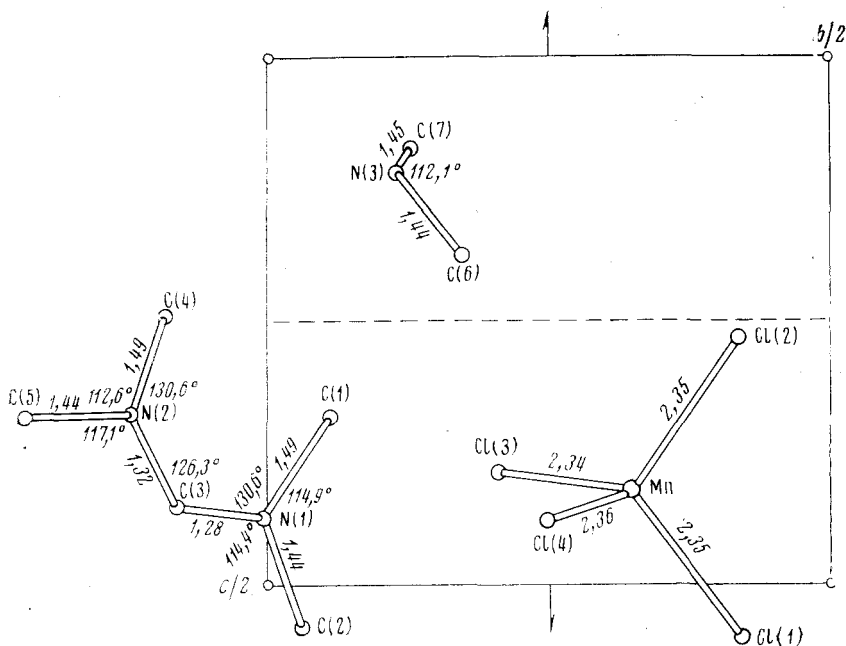


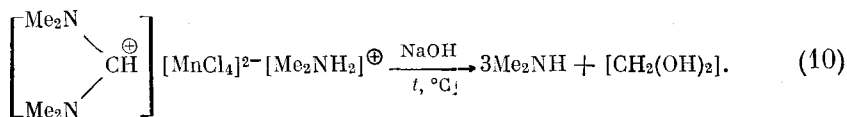
Рис. 1. Структура тетрахлороманганата бис-(диметилаmmo)-карбоний-диметиламмония

мента. Комплекс III является парамагнитным веществом, поэтому сигналы ядер ¹H и ¹³C в спектрах я.м.р. настолько уширены, что не позволяют судить о структуре соединения.

Эффективная магнитная восприимчивость $\mu^{\text{эф}}$, как оказалось, зависит от максимальной напряженности магнитного поля H_{max} и составляет при 2600, 4825 и 6850 э величины соответственно в 1,59, 1,69 и 1,76 мв. Интервал значений $\mu^{\text{эф}}$ свидетельствует о наличии в исследуемом соединении одного неспаренного электрона (¹²).

Ионная структура соединения III обуславливает электропроводность диметилформамидных его растворов: величина λ для концентраций $12,28 \cdot 10^{-4}$ и $0,78 \cdot 10^{-4}$ г-экв составляет соответственно 151,7 и 298,1 ом⁻¹ · см² · г-экв.

При действии щелочи на соль III выделяется 3 эквивалента газообразного диметиламмония, который идентифицирован в виде его хлоргидрата:



Тетрахлорманганат бис-(диметилаmmo)-карбоний-диметиламмония (III). В атмосфере сухого азота в однолитровую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, помещают 0,2 моля MnCl_2 и 1,5 моля ДМФА. Затем при перемешивании смесь нагревают до 100° С и начинают прибавлять 0,2 моля

Ph_2SiCl_2 . Регулируя скорость подъема температуры в колбе и скорость подачи силана, обеспечивают равномерное интенсивное выделение окиси углерода, которую идентифицируют с помощью качественной реакции с солянокислым раствором PdCl_2 . Реакция заканчивается через 3 часа при температуре 170–180°. Реакционную массу охлаждают до 60°, фильтруют, фильтрат упаривают до половины объема, добавляют 60 мл абс. толуола. При стоянии выпадает 66 г соли III (96% от теории) с т. пл. 174–174,5° и т. разл. в атмосфере азота выше 300° (по данным д.т.а. при скорости нагревания образца 3° в 1 мин.).

Найдено %: С 24,50; Н 6,05; N 11,98; Cl 42,06; Mn 15,80
 $\text{C}_7\text{H}_{21}\text{N}_3\text{MnCl}_4$. Вычислено %: С 24,42; Н 6,11; N 12,20; Cl 41,42; Mn 15,93

И.-к. спектр снят на приборе UR-20 с образца в виде таблетки в КВг. Помимо упомянутого поглощения $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ при 1701–1709 cm^{-1} имеются полосы,

Таблица 1

$\text{C} \cdot 10^{-4}$ г-ЭКВ	r , Ом	$\kappa \cdot 10^{-5}$, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	λ , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$, г-ЭКВ
12,28	273,6	18,6264	151,67
6,24	463,3	11,0046	176,20
3,12	778,4	6,5550	210,01
1,56	1301,0	3,9203	251,30
0,78	2193,4	2,3251	298,10

характерные для солей частично замещенного аммония. Спектры я.м.р. на ядрах ^1H и ^{13}C сняты на приборах «Хитачи-60Н» и «XL-100» соответственно при рабочих частотах 60 и 100 Мгц. Сигналы, однако, уширены до такой степени, что не позволяют сделать каких-либо суждений о составе молекулы. Поэтому с целью

установления строения аддукта на автоматическом 4-крупном дифрактометре «Синтекс Р1» были измерены интенсивности 1834 отражений с выращенного монокристалла (молибденовое излучение, графитовый монохроматор). Структура расшифрована прямым методом, уточнена методом наименьших квадратов до $R=0,208$ по программам комплекса «Рентген-70». Графическое решение задачи приведено на рисунке и в обсуждении результатов.

Аргентометрическое титрование водно-метанольного раствора соли позволяет оттитровать все 4 атома хлора.

Ионный характер соединения III позволил изучить электропроводность ДМФА растворов при 25° С (см. табл. 1).

Таблица 2

Магнитная восприимчивость соединения определена методом ⁽¹³⁾ на образце в 0,4560 г при 20° С (см. табл. 2).

H_{max} , э	Δg , мг	$\chi_r \cdot 10^6$	$\chi_m \cdot 10^6$	$\mu_{\text{эф}}$
2600	+11,48	+111,4	1060	1,59
4825	45,68	129,0	1200	1,69
6850	100,53	141,1	1310	1,76

Масс-спектр снят на приборе марки «УКВ-49» при 40° С и рабочей частоте 100 Мгц.

Аналогично были получены координационные соединения аммоний-карбоневой структуры с Zn, Cd, Co, Cu, Ni, Sr, Cr в качестве центрального атома аниона, которые характеризуются следующими температурами плавления соответственно: 101, 92, 89, 121, 87, 132, 98° С.

Поступило
3 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, П. А. Несмеянов, Начало органической химии, кн. 1, 1969.
² W. Fink, Helv. chim. acta, v. 55, № 6, 1901 (1972). ³ E. Kühle, Angew. Chem., v. 74, 861 (1962). ⁴ G. M. Coppinger, J. Am. Chem. Soc., v. 76, 1372 (1954). ⁵ L. Birkofer, H. Dickopp, Chem. Ber., v. 76, 648 (1964). ⁶ M. F. Lappert, H. Dickopp, Chem. Ber., v. 102, 14 (1969). ⁷ M. F. Lappert, B. Prokai, Advances in Organomet. Chem., v. 5, 225 (1968). ⁸ G. Chandra, A. D. Jenkins et al., J. Chem. Soc., 1970, 2550. ⁹ T. Ogawa, M. Matsui, Agr. Biol. Chem., v. 34, 969 (1970). ¹⁰ E. G. Rochow, K. Gingold, J. Am. Chem. Soc., v. 76, 4852 (1954). ¹¹ L. E. Sutton, Table of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, London, № 18, 1965, p. S20s. ¹² Ф. Когтон, Дж. Уилкинсон, Современная неорганическая химия, ч. 3, М., 1969, стр. 21. ¹³ П. Селвуд, Магнетохимия, ИЛ, 1958.