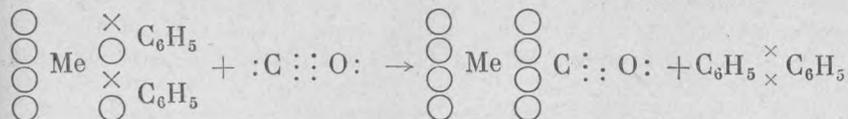


ХИМИЯ

К. А. КОЧЕНКОВ, А. Н. НЕСМЕЯНОВ, член-корреспондент Академии Наук СССР,  
М. М. НАДЬ, И. М. РОССИНСКАЯ И Л. М. БОРИСОВА

**ПОЛУЧЕНИЕ КАРБОНИЛОВ МЕТАЛЛОВ VI ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ. I.**

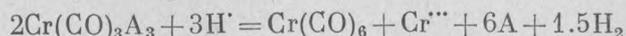
До настоящего времени единственным доступным способом получения гексакарбониллов хрома, молибдена и вольфрама является метод Жоба (1), заключающийся в действии окиси углерода на треххлористый хром, пятихлористый молибден или соответственно шестихлористый вольфрам в эфирно-бензольной среде при одновременном непрерывном добавлении реактива Гриньяра. Характерным для метода является узкий температурный интервал, благоприятный для реакции (вблизи 0°). Позже реакцию Жоба воспроизводили Виндзор и Бланшар (2) на примере получения гексакарбонила хрома. Однако полученные ими выходы были гораздо ниже, чем приведенные Жобом (именно около 1%). Наконец, в 1935 г. гексакарбонилам металлов VI группы периодической системы ряд работ посвятил Гибер с сотрудниками (3-6). С точки зрения настоящей работы важно уточнение Гибером условий реакции Жоба, описанных последним достаточно скупно, и установление получаемых максимально выходов гексакарбониллов Cr(CO)<sub>6</sub> до 14% и W(CO)<sub>6</sub> 17-23%, считая на исходный хлорид металла в предположении, что весь он должен превратиться в гексакарбонил. Относительно возможного механизма реакции Гибер высказывает предположение, что роль реактива Гриньяра сводится к образованию металлорганического (например, вольфраморганического) соединения, которое или вступает в реакцию с окисью углерода, образуя карбонил металлорганического соединения, диспропорционирующий затем с образованием гексакарбонила, или даже прямо под действием окиси углерода превращается в карбонил с отщеплением бифенила в согласии со схемой:



(где  $\bigcirc$ ,  $\times$  обозначают электроны, принадлежащие соответственно атому металла, фенилу и окиси углерода). Промежуточно полученный неполный карбонил должен еще диспропорционироваться с образованием гексакарбонила. Гибер приводит также два уравнения Гейна (7) получения хроморганических соединений действием фенилмагнийбромида на треххлористый и двуххлористый хром, — реакции, сопровождающейся образованием низших галогенидов хрома (CrCl<sub>2</sub> в первом и CrCl во втором случае).

Однако участие такого рода низших галогенидов в процессе образования гексакарбониллов он, видимо, считает менее вероятным, так как указывает, что для галогенидов металлов VI группы периодической системы соединения с окисью углерода неизвестны.

Такое воззрение Гибера подтверждает только некоторыми косвенными соображениями, среди которых можно указать: 1) Наблюденный Жобом параллелизм в количествах затраченного реактива Гриньяра и поглощенной окиси углерода. 2) Близость условий проведения реакции Жоба и реакции Гейна получения хроморганических соединений. 3) Прецедент реакций диспропорционирования типа



(A—нейтральная молекула) с образованием гексакарбонила.

Предположение Гибера в той его части, что промежуточным продуктом на пути получения гексакарбониллов металлов VI группы являются те или другие металлорганические соединения этих металлов, казалось нам мало вероятным. Против этого можно возразить, что фенилмагнибромид в реакции Жоба может быть заменен этилмагнибромидом, и что вольфрам, дающий карбонил с наибольшим выходом, во всяком случае менее склонен к образованию вольфраморганического соединения, чем хром, ибо попытки получения вольфраморганических соединений были неудачны. Нам казалось гораздо более вероятной чисто восстановительная роль реактива Гриньяра в реакции Жоба. Примеры восстановительного действия магниорганических соединений так многочисленны и хорошо известны, что нет надобности их здесь напоминать. Исходя из этого предположения, мы попробовали заменить в реакции Жоба реактив Гриньяра другими, именно неорганическими, восстановителями. Действительно, оказалось, что при одновременном действии на шестихлористый вольфрам или пятихлористый молибден окиси углерода при атмосферном давлении и восстановителя—железа или, лучше, цинковой пыли получают гексакарбонилы вольфрама или соответственно молибдена. При этом мы довольно точно придерживались условий реакции, данных Жобом и Гибером, именно вели ее в эфирнобензольной среде при температурах около 0°, при сильном встряхивании и постепенном прибавлении восстановителя, тщательно исключая воздух. Соблюдение этих условий здесь оказалось столь же существенным, что и в реакции Жоба: поглощение окиси углерода и выход гексакарбонила вольфрама и молибдена (с хромом мы пока опытов не производили) происходят лучше всего при температурах от —10 до 0°. При —25° поглощения окиси углерода уже почти не происходит, при +20° (при атмосферном давлении) также. Таким образом налицо характерная узость благоприятного температурного интервала, та же, что и в реакции Жоба.

Попытки найти более благоприятную среду реакции особого успеха не имели, хотя все же для вольфрама немного более высокие выходы на карбонил мы получили в абсолютном эфире (без бензола), а для молибдена—в сухом ацетоне.

В этих опытах существенным оказалось постепенное прибавление восстановителя при продолжающемся действии окиси углерода.

Выхода, которые мы получали систематически при работе в благоприятных условиях, соответствовали превращению 10—11% пятихлористого молибдена и 10—14% шестихлористого вольфрама в соответствующие гексакарбонилы. Эти выходы превышают те, которые мы могли получить, пользуясь этилмагнибромидом (и тем более фенилмагнибромидом), и которые в условиях, описанных Гибером, именно с бромистым этилмаг-

нием, составляли около 6%  $W(CO)_6$ , а на гексакарбонил молибдена еще ниже.

Уже в таком виде этот новый прием получения карбонил вольфрама и молибдена проще и, как нам кажется, заслуживает предпочтения перед способом Жоба, ибо он опускает стадию получения реактива Гриньяра и операций с ним. Кроме того гексакарбонилы этим приемом получаются очень чистыми.

Описываемые здесь наблюдения не разрешают, конечно, окончательно ни вопроса о механизме реакции Жоба, ни даже вопроса о механизме этой новой реакции. Однако подчеркнутые выше аналогии обеих реакций делают в высокой степени вероятным близкий или одинаковый механизм их течения и мало вероятным промежуточное участие тех или других вольфрамо- (соответственно хром- или молибден-) органических соединений в реакции Жоба. Роль реактива Гриньяра действительно сводится, надо думать, к восстановлению высших галогенидов и аналогична роли цинковой пыли в наших опытах.

Мы не можем еще сказать, до какой стадии идет восстановление. Можно только утверждать, что этот промежуточный продукт восстановления, способный взаимодействовать с окисью углерода, крайне неустойчив и быстро подвергается самопроизвольному превращению уже при низких температурах и в отсутствие окислителя, чем можно объяснить и низкие выходы гексакарбонил. Очень вероятно, что таким продуктом является субгалогенид, аналогичный Гейновскому однохлористому хрому. Если это так, то дальнейший ход реакции можно представить следующим образом. субгалогенид, взаимодействуя с окисью углерода в результате предварительного комплексообразования или минуя его, диспропорционируется в гексакарбонил и один из высших галогенидов.

Ниже мы приводим некоторые подробности эксперимента.

Реакция проводилась в большом (емкостью 500 мл) гуське, снабженном кроме трубки для ввода газа еще тубусами для термометра и для высыпания цинковой пыли. Воздух из гуська вытеснялся сухим азотом, загружалась навеска гексахлорида вольфрама или соответственно пентахлорида молибдена и вливался растворитель (абсолютно сухой). Гусек окружался картонной муфтой с необходимым для охлаждения небольшим количеством твердой двуокиси углерода и помещался на машину для встряхивания, делающую 4—5 качаний в секунду. По достижении температуры обычно около  $-10^\circ$  вводилась одна порция цинковой пыли, гусек снова закрывался и азот вытеснялся окисью углерода, которая высушивалась серной кислотой и затем колонкой с фосфорным ангидридом. Пускалась в ход машина для встряхивания и шла поглощение окиси углерода. Машина временами останавливалась для отсчетов температуры или для введения новых порций цинковой пыли. Температура регулировалась посредством добавления твердой двуокиси углерода и более или менее тесного ее соприкосновения с гуськом. Цинковая пыль вводилась обычно в 5 приемов, всего 9—10 эквивалентов на моль.

Окись углерода продолжала поглощаться и после добавления последней порции цинковой пыли. Введение окиси углерода и встряхивание продолжались до прекращения поглощения окиси углерода. После этого смесь разлагалась льдом и разбавленной серной кислотой и отгонялась с паром до отказа. Часть гексакарбонила выкристаллизовывалась в приемнике и холодильнике непосредственно при перегонке (эта порция тотчас после отгонки отделялась) и часть получалась в результате испарения растворителя, отогнавшегося с паром. Полученный таким образом гексакарбонил был уже практически чист и нацело возгонялся в вакууме. Анализ был произведен для соединенных порций каждого из гексакарбонил разло-

жением азотной кислотой в условиях Кариуса и взвешиванием в виде трехокси металла.

W(CO) <sub>6</sub> , навеска	0.0754 г:	WO <sub>3</sub>	0.0459 г
Mo(CO) <sub>6</sub> , »	0.1869 »:	MoO <sub>3</sub>	0.1017 »
W(CO) <sub>6</sub> , выч. W	52.27% ;	найд. W	52.1%
Mo(CO) <sub>6</sub> , » Mo	36.36% ;	» Mo	36.24%

Лаборатория органической химии  
им. акад. Зелинского  
Московского государственного университета

Поступило  
14 XI 1939

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Job, Cassal, Bull. Soc. chim., **41**, 814 (1927); Job, Rouvillois, C. R., **187**, 554 (1928). <sup>2</sup> Windsor, Blanchard, Journ. Am. Chem. Soc., **56**, 823 (1934). <sup>3</sup> Hieber, Romberg, ZS. anorg. Chem., **221**, 322 (1935). <sup>4</sup> Hieber, Mühlbauer, ZS. anorg. Chem., **221**, 337 (1935). <sup>5</sup> Hieber, Romberg, ZS. anorg. Chem., **221**, 349 (1935). <sup>6</sup> Hieber, Romberg, ZS. anorg. Chem., **221**, 352 (1935). <sup>7</sup> Hein, Reschke, Pintus, Ber., **60**, 749 (1927)-