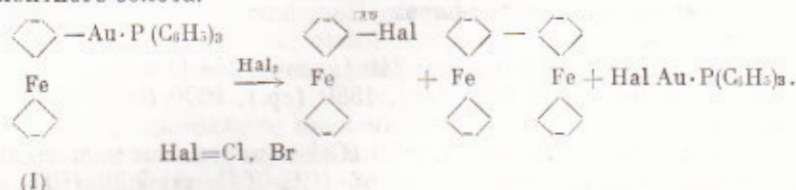


Э. Г. ПЕРЕВАЛОВА, Д. А. ЛЕМЕНОВСКИЙ, К. И. ГРАНДБЕРГ,
академик А. Н. ЕСМЕЯНОВ

ДЕЙСТВИЕ ГАЛОГЕНОВ НА ФЕРРОЦЕНИЛЗОЛОТОТРИФЕНИЛФОСФИН

Ранее ⁽¹⁾ нами было показано, что при действии галогенов на ртутные производные ферроцена происходит присоединение молекулы галогена к ртутноорганическому соединению. В данной работе мы исследовали реакцию галогенов с ферроценилзолототрифенилфосфином (I). Мы нашли, что при действии эквимолекулярных количеств брома или хлора на I в органических растворителях при температуре ниже 0° С образуются галоидоферроцены, диферроценил и трифенилфосфиновые комплексы галогенидов одновалентного золота.



Соотношение галоидоферроценов и диферроценила в конечных продуктах реакции изменяется в зависимости от порядка и скорости смешения

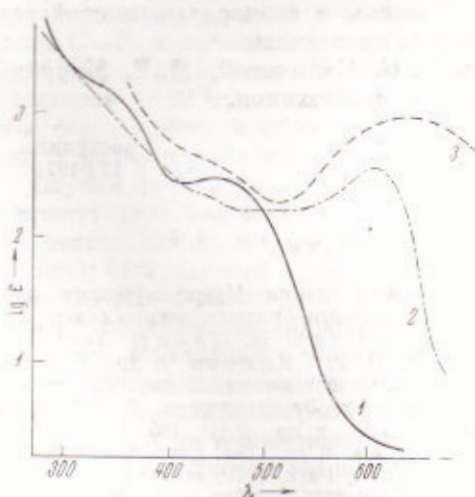


Рис. 1. У-ф. спектры ферроценилзолототрифенилфосфина в CHCl_3 (1), бромфторида ферриция в воде (2) и комплекса ферроценилзолототрифенилфосфина с бромом в CCl_4 (3)

хлором и представляет собой соль замещенного ферриция с радикал-анионом галогена*, координированном на атоме золота. В отличие от комплексов с ртутными соединениями, комплексы с I хорошо растворимы

* Анион-радикалы $\text{Hal}_2^{\cdot -}$ наблюдались при радиолизе и фотолизе водных растворов галогенидов металлов ⁽²⁾.

б) Опыт проведен так же, как опыт 1а, но раствор брома прибавлялся медленно. Каждая последующая капля добавлялась после исчезновения окраски, возникающей от прибавления предыдущей капли. Выделено 0,0331 г (41% от теории) бромферроцена, 0,0310 г (52% от теории) диферроценила; 0,1750 г (88% от теории) золотобромидтрифенилфосфина.

в) Опыт проведен так же, как опыт 1а, но при -50° , в среде CH_2Cl_2 . Синяя окраска реакционной смеси уже при -20° изменилась на желтую. Выделено 0,0360 г (44% от теории) бромферроцена; 0,0206 г (35% от теории) диферроценила и 0,1653 г (82% от теории) золотобромидтрифенилфосфина.

г) Опыт проведен так же, как опыт 1а, но соотношение брома и I равно 0,5 : 1. В реакцию взято 0,1000 г (0,155 ммоль) I. Появляющаяся синяя окраска быстро исчезает даже при -20° . Выделено 0,0078 г (19% от теории) бромферроцена и 0,0178 г (62% от теории) диферроценила. Из сухого остатка небольшим количеством смеси гексан — бензол (1 : 1) экстрагировано 0,0193 г (19% от теории) исходного I. Твердый остаток хроматографирован на колонке с Al_2O_3 , бензолом элюировано 0,0650 г (78% от теории) золотобромидтрифенилфосфина.

2. Действие хлора на ферроценилзолототрифенилфосфин. а) К раствору 0,1000 г I в 15 мл CCl_4 при -20° было быстро добавлено 3 мл 0,051N (0,155 ммоль) раствора хлора в CCl_4 . Появилась интенсивная синяя окраска, которая исчезала очень быстро (в течение 10 сек.), и раствор становился желтым. После нагревания реакционной смеси до комнатной температуры растворитель был отогнан в вакууме. Сухой остаток обработан, как в опыте 1а. Выделено 0,0092 г (26% от теории) хлорферроцена, 0,0204 г (70% от теории) диферроценила, соответствующие смешанные пробы не дают депрессии точки плавления, и 0,0750 г (98% от теории) золотохлоридтрифенилфосфина, т. пл. $241-242^{\circ}$. Лит. данные ⁽³⁾: т. пл. $243-244^{\circ}$.

б) Опыт проведен так же, как опыт 2а, но при -70° в среде CH_2Cl_2 . Наблюдалось появление устойчивой синей окраски раствора; при -30° реакционная смесь становилась желтой. После нагревания до комнатной температуры растворитель был отогнан в вакууме, остаток обработан как в опыте 1а. Выделено 0,0167 г (49% от теории) хлорферроцена, 0,0131 г (46% от теории) диферроценила и 0,0730 г (95% от теории) золотохлоридтрифенилфосфина.

3. Действие иода на ферроценилзолототрифенилфосфин. К раствору 0,2000 г I в 20 мл CCl_4 при -20° при интенсивном перемешивании было быстро добавлено 15 мл 0,02 N раствора иода в CCl_4 , охлажденного до -20° . Образования синей окраски не наблюдалось. После нагревания реакционной смеси до комнатной температуры, растворитель был отогнан в вакууме, остаток прохроматографирован на колонке с Al_2O_3 . Выделено 0,0795 г (82% от теории) подферроцена, смешанная проба не дает депрессии точки плавления, 0,0162 г (89% от теории) золотоподидтрифенилфосфина, т. пл. $220-222^{\circ}$. Лит. данные ⁽²⁾: т. пл. $224-225^{\circ}$.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
19 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмелянов, Э. Г. Перевалова и др., ДАН, 198, № 5 (1971).
² L. Grossweiner, M. Matheson, J. Phys. Chem., 61, 1089 (1957); M. Anbar, J. K. Thomas, J. Phys. Chem., 68, 3829 (1964); P. Bevan, W. Hamill, Trans. Farad. Soc., 66, 2533 (1970); A. T. Thornton, G. S. Laurence, Chem. Commun., № 8, 443 (1970).
³ А. Н. Несмелянов, Э. Г. Перевалова, Ann. N. Y. Acad. Sci., 125, Art. 4, 78 (1965); Э. Г. Перевалова, Л. П. Юрьева, Ю. И. Бауков, ДАН, 135, 1402 (1960).
⁴ А. Н. Несмелянов, Э. Г. Перевалова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2030.
⁵ C. Kowala, J. M. Swan, Austr. J. Chem., 19, 547 (1966).