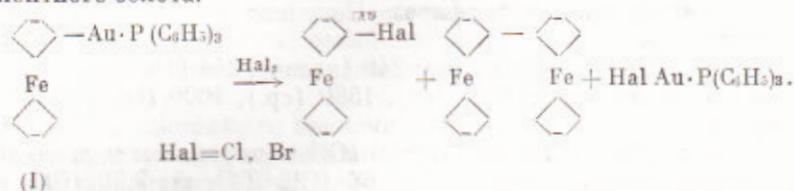


Э. Г. ПЕРЕВАЛОВА, Д. А. ЛЕМЕНОВСКИЙ, К. И. ГРАНДБЕРГ,
академик А. Н. ЕСМЕЯНОВ

ДЕЙСТВИЕ ГАЛОГЕНОВ
НА ФЕРРОЦЕНИЛЗОЛОТОТРИФЕНИЛФОСФИН

Ранее ⁽¹⁾ нами было показано, что при действии галогенов на ртутные производные ферроцена происходит присоединение молекулы галогена к ртутьорганическому 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

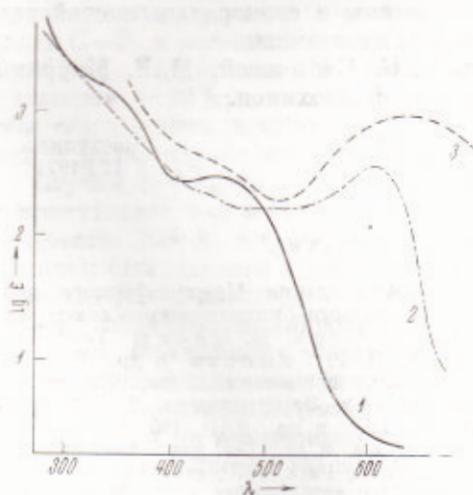


Рис. 1. У.-ф. спектры ферроценилзолототрифенилфосфина в CHCl_3 (1), бромфторида ферриция в воде (2) и комплекса ферроценилзолототрифенилфосфина с бромом в CCl_4 (3)

реагентов и растворителя. При быстром добавлении раствора брома к I образуется преимущественно бромферроцен. При медленном добавлении раствора брома к I количество диферроценила резко возрастает. Если на 1 моль ферроценилзолототрифенилфосфина брать 0,5 моля брома, то получается преимущественно диффероценил, часть исходного I остается непрореагировавшей.

Первоначально образуется продукт присоединения (II) молекулы галогена к I, окрашенный в интенсивно синий цвет. В у.-ф. спектре синего комплекса II имеется максимум при 652 мμ (в области поглощения, характерного для солей ферриция, см. рис. 1). Мы предполагаем, что этот комплекс построен аналогично описанным нами ранее комплексам ферроценилгалогенидов ртути с бромом и

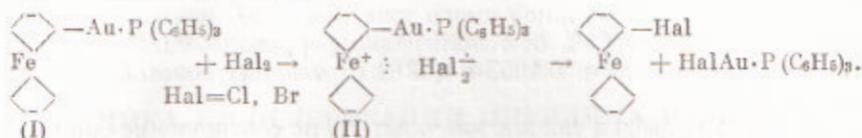
хлором и представляет собой соль замещенного ферриция с радикал-анионом галогена*, координированном на атоме золота. В отличие от комплексов с ртутными соединениями, комплексы с I хорошо растворимы

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

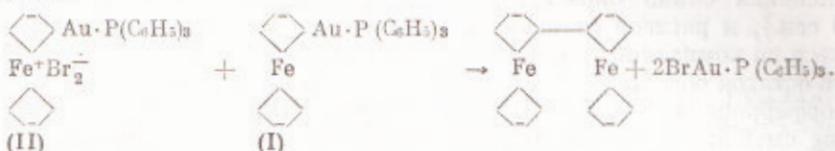
в органических растворителях и существуют ограниченное время при низких температурах.

Устойчивость комплексов уменьшается в ряду растворителей: CCl_4 , CH_2Cl_2 , тетрагидрофуран, спирт.

Мы предполагаем, что превращение комплекса II в галлоидферроцен происходит внутримолекулярно

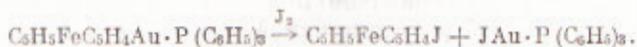


Это предположение основано на изложенном выше изменении соотношения бромферроцена и диферроценила в зависимости от условий реакции. Оно подтверждается тем, что уменьшение концентрации раствора комплекса II в 10 раз не влияет на скорость его разложения. Диферроценил образуется при взаимодействии комплекса II с I. Это также вытекает из изменения соотношения бромферроцена и диферроценила и отсутствия ферроцена в продуктах реакции. Как внутри-, так и межмолекулярные превращения включают окислительно-восстановительный процесс с участием железа:



Реакция I с хлором и бромом, приводящая к галлоидферроценам, вероятно, родственна реакции цианирования феррициниевых солей⁽³⁾ в том смысле, что подобно CN-аниону галоген сначала взаимодействует с атомом железа, а затем при внутримолекулярном превращении происходит образование связи с углеродом пятичленного кольца.

Реакция иода с I отличается от реакции с бромом и хлором. При взаимодействии эквимольных количеств I и иода в CCl_4 или CH_2Cl_2 при -20° синей окраски реакционной смеси не появляется. Комплекс II с иодом, вероятно, не образуется. В продуктах реакции нет диферроценила, получаются только подферроцен и трифенилфосфиновый комплекс иодида золота



По-видимому, в этом случае происходит прямая атака связи углерод — золото галогеном.

1. Действие брома на ферроценилзолототрифенилфосфин. а) К раствору 0,2000 г (0,31 ммоль) I в 15 мл CCl_4 при -20° при перемешивании было быстро добавлено 2 мл 0,155 N (0,31 ммоль) раствора брома в CCl_4 . Появилась интенсивная синяя окраска. Эта окраска переходит в желтую через 2 часа при -20° и через 5–6 мин. при $+10^\circ$. Продолжительность разложения не меняется, если количество растворителя увеличить в 10 раз. У.-ф. спектр раствора снят при 0° на спектрофотометре Сагу-15 (см. рис. 1).

Когда реакционная смесь нагрелась до комнатной температуры (при перемешивании), растворитель был отогнан в вакууме, твердый остаток прохроматографирован на колонке с Al_2O_3 . Гексаном элюировано 0,0450 г (55% от теории) бромферроцена и 0,0106 г (18% от теории) диферроценила, соответствующие смешанные пробы не дают депрессии точки плавления. Бензолом элюировано 0,1412 г (70% от теории) золотобромидтрифенилфосфина, т. пл. $239-240^\circ$. Лит. данные⁽⁴⁾: т. пл. $242-243^\circ$.

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^(*): 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^(*): т. пл. $224-225^{\circ}$.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
19 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, 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. Несмеянов, 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. Несмеянов, Э. Г. Перевалова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2030.
⁵ C. Kowala, J. M. Swan, Austr. J. Chem., 19, 547 (1966).