

УДК 547.13

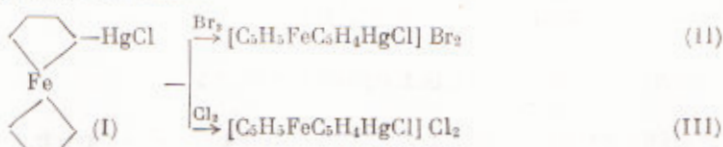
ХИМИЯ

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Э. Г. ПЕРЕВАЛОВА,
Д. А. ЛЕМЕНОВСКИЙ, В. П. АЛЕКСЕЕВ, К. И. ГРАНДБЕРГ

ДЕЙСТВИЕ ГАЛОГЕНОВ НА РТУТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕРРОЦЕНА

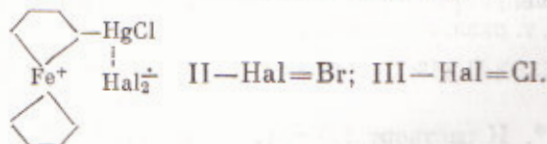
Ранее (^{1,2}) мы описали взаимодействие хлористой ферроценилртути с иодом и бромом, взятыми в избытке. Реакция проводилась при комнатной температуре или при нагревании. Таким способом двумя из нас и О. А. Несмеяновой впервые получили иод- и бромферроцен (¹). В настоящей работе мы исследовали взаимодействие ртутных производных ферроцена с галогенами при низкой температуре.

Мы нашли, что при взаимодействии хлористой ферроценилртути с эквимолекулярным количеством брома или хлора при -20° в хлористом метиле происходит присоединение одной молекулы галогена к ртутному соединению и образуются комплексы

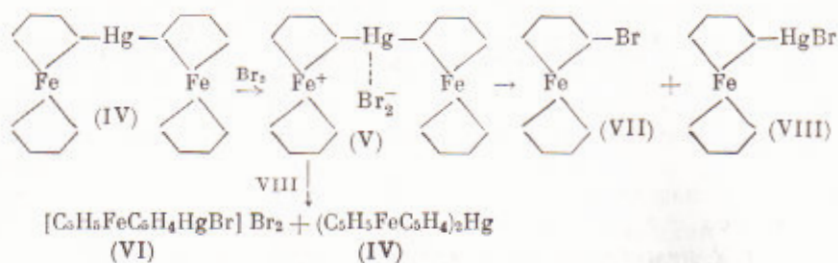


Они окрашены в синий цвет, нерастворимы в воде и органических растворителях, устойчивы на воздухе. При действии тиосульфата натрия на эти соединения получается диферроценилртуть (IV) с высоким выходом, что указывает на сохранение в них ферроценовой системы.

Мёссбауэровские спектры соединений (II) и (III) показывают, что железо находится в них в феррициниевом состоянии. В спектре э.п.р. наблюдается сигнал, свидетельствующий о наличии неспаренных электронов. Магнитная восприимчивость комплекса (II) равна $2,78 \mu_B$, следовательно, в соединении имеется два неспаренных электрона (³). Другие производные ферроцена (хлор-, фенил-, нитро- и цианоферроцен), а также хлористая фенилртуть в тех же условиях не образуют аналогичных комплексов. На основании изложенного мы предполагаем, что полученные соединения представляют собой соли феррициния с радикал-анионом $\text{Hal}_2^{\cdot-}$, координированном на атоме ртути (структура (II) и (III)).



При взаимодействии хлористой ферроценилртути с иодом в тех же условиях первоначально также выпадает синий осадок, но он неустойчив и быстро разлагается с образованием иодферроцена (выход более 70%). Эта методика получения иодферроцена более проста, чем описанная нами ранее (²). Если в реакцию брать галогена половину от эквимолекулярного количества, то половина ртутноорганического производного возвращается без изменения.



При взаимодействии диферроценилртути (IV) с бромом в аналогичных условиях сначала получается прозрачный синий раствор комплекса V. Из раствора через несколько минут выпадает синий осадок соединения бромистой ферроценилртути с бромом (VI), а раствор становится желтым. Из фильтрата были выделены бромферроцен (VII), бромистая ферроценилртуть (VIII) и диферроценилртуть (IV). Мы считаем, что первоначально образующийся комплекс диферроценилртути с бромом (V) построен подобно соединениям II и III, но он легко превращается в бромферроцен* и бромистую ферроценилртуть, которая затем реагирует с комплексом V. В отдельном опыте было показано, что если к комплексу V добавить хлористую ферроценилртуть, то с количественным выходом образуется $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{HgCl}]\text{Br}_2$. В спектре раствора комплекса V в хлористом метиле имеются максимумы поглощения при 630 мμ ($\lg \epsilon$ 2,3) и 456 мμ ($\lg \epsilon$ 2,7), характерные для феррициний-катиона и неокисленного ферроценового ядра (^{4, 5}).

Экспериментальная часть

Взаимодействие хлористой ферроценилртути (I) с галогенами. С бромом. К раствору 0,100 г (0,24 ммоль) I в 20 мл абсолютного CH_2Cl_2 при -20° при перемешивании было быстро добавлено 2 мл раствора брома в абсолютном CH_2Cl_2 , содержащего 0,24 ммоль брома. Выпал синий осадок. Раствор обесцветился. Осадок был отфильтрован и высушен в вакууме. Получено 0,135 г II (выход количественный) т. разл. выше 95° .

Найдено %: C 20,13; H 1,88; Cl 5,95; Br 26,51. $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{FeHgClBr}_2$. Вычислено %: C 20,78; H 1,83; Cl 6,12; Br 26,61.

Из 0,100 г (0,24 ммоль) I и 1 мл раствора брома, содержащего 0,12 ммоль брома, в описанных выше условиях было получено 0,073 г II (53% от теоретического). Из раствора выделено 0,043 г I (43% от теоретического), т. пл. $194-196^\circ$. Лит. данные (^{6, 7}): т. пл. $194-196^\circ$; $196-198^\circ$.

С хлором. Реакция проводилась так же, как с бромом. При взаимодействии эквимолекулярных количеств I и хлора получен III с количественным выходом, т. разл. выше 135° .

Найдено %: C 23,80; H 2,13; Cl 21,86. $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{FeHgCl}_2$. Вычислено %: C 24,45; H 1,83; Cl 21,73.

С иодом**. К раствору 1,0 г (2,4 ммоль) I в 20 мл абсолютного CH_2Cl_2 при -30° при перемешивании был быстро добавлен раствор 0,56 г (2,4 ммоль) иода в 83 мл абсолютного CH_2Cl_2 , предварительно охлажденный до -30° . Выпал синий осадок. Раствор стал бесцветным. После перемешивания в течение часа при комнатной температуре осадок растворился.

* Эта реакция может быть использована для препаративного получения бромферроцена.

** В проведении этой реакции принимал участие В. П. Дядченко.

Раствор вновь стал желтым. Осадок был отфильтрован и обработан тиосульфатом натрия; выделено 0,1 г IV (14% от теоретического). Растворитель от фильтрата был удален в вакууме. Твердый остаток был прохроматографирован на колонке с Al_2O_3 . Петролеиным эфиром элюировано 0,51 г иодферроцена (75% от теоретического), т. пл. 42—43°. Лит. данные (1): т. пл. 44—45°.

Действие тиосульфата натрия на II. Из 0,135 г (0,240 ммоль) II при действии насыщенного раствора тиосульфата натрия при комнатной температуре было получено 0,0535 г IV (79% от теоретического), т. пл. 234—235°. Лит. данные (6,7): 233—234°, 235—236°.

Действие брома на диферроценилртуть (IV). К раствору 0,700 г (1,23 ммоль) IV в 200 мл абсолютного CH_2Cl_2 при -35° при интенсивном перемешивании было быстро добавлено 0,200 г (1,23 ммоль) брома в 10 мл абсолютного CCl_4 . Образовался синий раствор, из которого через 8—10 мин. начал выпадать синий осадок. После нагревания до комнатной температуры реакционная смесь была профильтрована. Из осадка после обработки тиосульфатом натрия было выделено 0,102 г IV (29% от теоретического). Растворитель от фильтрата удален в вакууме. Из остатка холодным петролеиным эфиром извлечено 0,150 г бромферроцена (47% от теоретического), горячим гексаном экстрагировано 0,050 г VIII (9% от теоретического), т. пл. 187—189° (из ксилола).

Найдено %: C 25,43; H 1,79; Br 17,40. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{FeHgBr}$. Вычислено %: C 25,79; H 1,95; Br 17,16.

Лит. данные (8): т. пл. 201,5—203°. Из остатка после экстракции выделено 0,242 г IV (35% от теоретического).

Реакция комплекса V с хлористой ферроценилртутью (I). К синему раствору комплекса V, полученному из 0,100 г (0,175 ммоль) IV в 30 мл абсолютного CH_2Cl_2 и 0,028 г (0,175 ммоль) брома при -30° был добавлен раствор 0,074 г (0,175 ммоль) I в CH_2Cl_2 . Когда смесь нагрелась до комнатной температуры, образовавшийся синий осадок II был отфильтрован. Выход II 0,100 г (количественный). Из фильтрата выделено 0,099 г IV (выход количественный), т. пл. 234—235°.

Мёссбауэровские спектры соединений II и III сняты на электродинамической установке с постоянным ускорением. Источник Co^{57} в матрице хрома. Изомерный сдвиг дан относительно нитропруссиды натрия как стандарта. Спектры представляют собой дублеты с параметрами для II: δ (изомерный сдвиг) $= 0,82 \pm 0,03$ мм/сек и ΔE_Q (квадрупольное расщепление) $= 0,42 \pm 0,03$ мм/сек; для III: $\delta = 0,98 \pm 0,03$ мм/сек и $\Delta E_Q = 0,82 \pm 0,03$ мм/сек. Спектры снимались при температуре жидкого азота.

Авторы благодарят чл.-корр. АН СССР В. И. Гольданского и Р. А. Стукана за снятие и расшифровку мёссбауэровских спектров, В. Б. Евдокимова, А. Д. Евдокимову и Н. Н. Бубнова за определение магнитной восприимчивости и снятие спектров э.п.р. Авторы признательны В. Б. Голубеву за участие в обсуждении данной работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, О. А. Несмеянова, ДАН, **100**, 1099 (1955). ² Э. Г. Перевалова, О. А. Несмеянова, ДАН, **133**, 1093 (1960). ³ M. Rosenblum, Chemistry of the Iron Group Metallocenes: Ferrocene, Ruthenocene, Osmocene, Part 1, N.Y.—London—Sydney, 1965, p. 40. ⁴ G. E. Coates, M. L. H. Green, K. Wade, Organometallic Compounds, 2, M. L. H. Green, The Transition Elements, London, 1968, p. 103. ⁵ К. И. Грандберг, С. П. Губин, Э. Г. Перевалова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 549. ⁶ А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова и др., ДАН, **97**, 459 (1954). ⁷ M. Rausch, M. Vogel, H. Rosenberg, J. Org. Chem., **22**, 900 (1957). ⁸ R. W. Fisch, M. Rosenblum, J. Org. Chem., **30**, 1253 (1965).