Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 6

ХИМИЯ

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Э. Г. ПЕРЕВАЛОВА и О. А. НЕСМЕЯНОВА

ГАЛОИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ФЕРРОЦЕНА

Водород ферроцена не удается заменить на галоид прямым галоидированием ([1,2]).

При взаимодействии иода (безразлично избытка или недостатка) с ферроценом в органическом растворителе образуется комплекс, содержащий 93% иода, что соответствует 20 атомам иода на молекулу ферроцена.

Найдено %: J 93,07; 93,20
$C_{10}H_{10}Fe_{20}$. Вычислено %: J 93,17

Комплекс ферроцена с иодом — черное порошкообразное вещество с зеленоватым металлическим отливом, очень хорошо растворимо в ацетоне, гораздо хуже в хлороформе, изобутиловом и этиловом спиртах, при нагревании возгоняется, разлагаясь на иод и ферроцен, плавится с разложением и возгонкой при 170—172°. При перекристаллизации из ацетона содержание иода в комплексе уменьшается до 80%, что соответствует 6 атомам иода на молекулу ферроцена. Этот комплекс представляет собой черные кристаллы в виде иголок или ромбовидных пластинок. Плавится с разложением при 125—130°.

Найдено %: J 80,00; 80,77
$C_{10}H_{10}Fe_6$. Вычислено %: J 80,38

Свежеполученный комплекс, содержащий 20 атомов иода, не растворим в воде, но после непродолжительного стояния при внесении в воду частично в ней растворяется, давая красно-синее дихроичное окрашивание, характерное для растворов феррициний-катиона.

Комплекс, содержащий 6 атомов иода, устойчив при хранении, не окрашивает воду даже по истечении года с момента его получения. Следовательно, окисление в феррициний-катион не происходит.

Водным раствором тиосульфата натрия комплексно связанный иод восстанавливается, и комплекс количественно переходит в ферроцен, на чем и было основано определение иода в веществе (комплекс обрабатывался известным количеством тиосульфата; избыток тиосульфата, отфильтрованный от выделившегося ферроцена, оттитровывался иодом).

При взаимодействии брома с ферроценом в растворе хлороформа или диоксана образуется коричневое кристаллическое вещество, частично растворимое в воде и дающее при этом красно-синее окрашивание. При взаимодействии с водным раствором тиосульфата натрия вещество полностью переходит в ферроцен, при высыхании самовозгорается, вследствие чего дальнейшее его исследование проведено не было.

При нагревании ферроцена с бромом в четыреххлористом углероде происходит разрушение ферроцена с образованием пентабромциклопентана, т. пл. 103—104° *.

* Выполнено совместно с Т. В. Никитиной.

Найдено %: C 13,15; 13,05; H 1,19; 1,16; Br 85,60; 85,37
$C_5H_5Br_5$. Вычислено %: C 12,96; H 1,08; Br 86,96

Хлор при комнатной температуре реагирует с ферроценом очень бурно, разрушая его.

При пропускании хлора в охлажденный до —30° раствор ферроцена в хлороформе выпадает темносерый, почти черный осадок. Это полностью растворимое в воде вещество, содержащее 26% хлора и переходящее в ферроцен под действием водного раствора тиосульфата натрия.

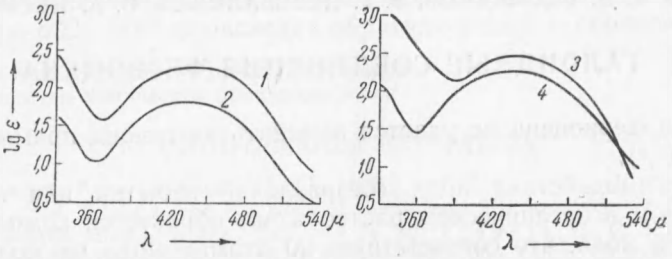


Рис. 1. *1* — дибромферроцен, λ_{max} 438; *2* — бромферроцен, λ_{max} 437; *3* — дииодферроцен, λ_{max} 438; иодферроцен, λ_{max} 435

Описанные ниже галоидопроизводные ферроцена нам удалось получить через его ртутные производные ([3]).

При постепенном приливании к горячему ксилольному раствору хлористой ферроценилртути раствора иода в ксилоле выпадает светлый серо-зеленый осадок, являющийся комплексом хлористой ферроценилртути с иодом, содержащим 4 атома иода и легко переходящим под действием водного раствора тиосульфата натрия в диферроценилртуть.

При прибавлении большого избытка иода в комплексе происходит замена ртути на иод. Светлый серо-зеленый осадок превращается в черный.

По охлаждении раствора осадок, промытый спиртом, тщательно измельчается и перемешивается в течение $1^1/_2$ час. с водным раствором тиосульфата натрия. Эта операция повторяется 2 раза, после чего осадок несколько раз промывается эфиром. Эфирные вытяжки соединяются. Эфир испаряется. Выход полученного таким образом иодферроцена 64% от теоретического.

$$C_5H_5FeC_5H_4HgCl \xrightarrow{J_2} C_5H_5FeC_5H_4HgCl \cdot 2J_2 \xrightarrow{J_2} \longrightarrow C_5H_5FeC_5H_4J \cdot 2J_2 \xrightarrow{Na_2S_2O_3} C_5H_5FeC_5H_4J.$$

Иодферроцен представляет собой кристаллическое желто-оранжевое вещество, очень хорошо растворимое в эфире, хлороформе, бензоле, изобутиловом спирте, несколько хуже — в этиловом и метиловом спиртах, кристаллизуется из метилового спирта при охлаждении насыщенного раствора до —10°, гонится с водяным паром, т. пл. 44—45°.

Найдено %: C 38,13; 38,27; H 2,75; 2,95; Fe 17,66; 17,51
$C_{10}H_9FeJ$. Вычислено %: C 38,50; H 2,91; Fe 17,90

Иод иодферроцена инертен в реакциях нуклеофильного обмена и в этом отношении превосходит иод иодбензола. Так, он не реагирует с растворами ацетата калия и едкого кали в метиловом спирте при нагревании до 100°. При повышении температуры образуется ферроцен и происходит частичное обугливание. Попытки использовать медь в качестве катализатора не дали положительных результатов.

При нагревании иодферроцена с магнием в эфирном растворе и дальнейшем карбоксилировании ферроценкарбоновая кислота не была получена, что указывает на то, что иодистый ферроценилмагний не образовался. Из реакционной смеси наряду с иодферроценом был выделен ферроцен.

Бромферроцен получен при тщательном растирании в ступке и дальнейшем кипячении в течение 30 мин. диферроценилртути с избытком раствора брома в хлороформе. Последующая обработка продуктов реакции проводилась так же, как при получении иодферроцена. Выход небольшой.

Бромферроцен — яркожелтое кристаллическое вещество, очень хорошо растворимое в органических растворителях, кристаллизующееся из метилового спирта при охлаждении до —10°, т. пл. 30—31°.

Найдено %: C 45,01; 44,77; H 3,42; 3,47; Br 30,55; 30,75; Fe 21,23; 21,27
$C_{10}H_9FeBr$. Вычислено %: C 45,33; H 3,42; Br 30,87; Fe 21,04

Дииодферроцен и дибромферроцен были получены действием соответствующих галоидов на ди(хлормеркур)ферроцен.

При кипячении в течение 30 мин. ди(хлормеркур)ферроцена с раствором избытка иода в хлороформе образуется черная вязкая масса, последняя многократно кипятится с этиловым спиртом. Спиртовые вытяжки сливаются с водным раствором тиосульфата натрия, выпадающий при этом осадок промывается на воронке Бюхнера эфиром. Эфирные вытяжки соединяются. Эфир испаряется.

Дииодферроцен очищен посредством хроматографической адсорбции на силикагеле. Однако анализ на углерод оказался завышенным. Выход 25% от теоретического.

Дииодферроцен — красновато-коричневая жидкость с необыкновенно высоким удельным весом (d_4^{20} 2,286; d_4^{16} 2,262) и коэффициентом преломления (n_D^{26} 1,682). Измерение коэффициента преломления пришлось проводить при 36°, чтобы не выйти за пределы шкалы рефрактометра. MR_D 73,3.

Найдено %: C 28,89; 28,67; H 2,15; 2,06; Fe 12,94; 13,00
$C_{10}H_8FeJ_2$. Вычислено %: C 27,43; H 2,07; Fe 12,73

Дибромферроцен — красновато-коричневая вязкая жидкость; получение и очистка его аналогичны получению и очистке дииодферроцена, за исключением того, что зеленый осадок, получающийся в результате взаимодействия ди(хлормеркур)ферроцена с бромом, непосредственно обрабатывался водным раствором тиосульфата натрия.

Найдено %: C 35,90; 35,99; H 2,71; 2,62; Fe 15,92; 16,00
$C_{10}H_8FeBr_2$. Вычислено %: C 34,93; H 2,35; Fe 16,48

Сняты спектры поглощения полученных галоидных производных ферроцена (спектры на спектрофотометре СФ-4, в дихлорэтане).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, J. Am. Chem. Soc., 74, 3458 (1952). [2] E. O. Fischer, R. Jira, Zs. Naturforsch., 8B, 1 (1953). [3] А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, О. А. Несмеянова, ДАН, 97, № 3, 459 (1954).