

УДК 542.954.1

ХИМИЯ

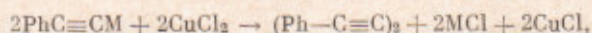
А. М. СЛАДКОВ, И. Р. ГОЛЬДИНГ

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ АЦЕТИЛЕНИДОВ МЕДИ, СЕРЕБРА И ЗОЛОТА

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 15 II 1971)

Окислительную конденсацию ацетиленов и ацетиленидов меди под действием солей двухвалентной меди всегда проводят в присутствии координирующего агента, роль которого в процессе многообразна и мало исследована. Наиболее часто используются координирующие агенты аминного типа, однако, как правило, реакции в этих случаях протекают с малой скоростью и часто требуют нагревания для своего завершения. Вероятно, это связано с устойчивостью промежуточно образующихся комплексов.

Представлялось интересным использовать в реакциях окислительной конденсации другие координирующие агенты, в частности, более слабые — карбонильного или эфирного типов. Действительно, оказалось, что фенилацетилениды меди, серебра и золота гладко превращаются в дифенилбутadiн под действием хлорной меди в среде ТГФ, ацетона или диоксана по схеме:

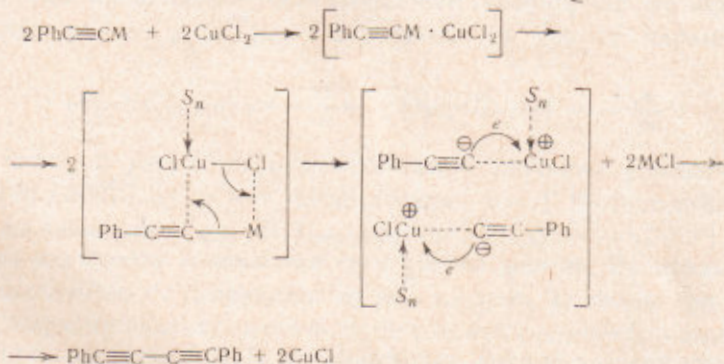


где $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$.

При этом впервые удалось ввести в реакцию окислительной конденсации ацетилениды серебра и золота. Фенилацетиленид серебра, в отличие от фенилацетилениды золота, реагирует также в пиридине и гексаметилфосфорамиде.

Известно ⁽¹⁾, что некоторые π -комплексы хлорной меди в координационной сфере (внешней или внутренней) подвергаются редокс-процессам, в результате которых Cu^{2+} восстанавливается до Cu^+ , а π -связанные лиганды образуют продукты окислительной димеризации.

По-видимому, в данном случае ацетилениды меди, серебра и золота реагируют по аналогичному механизму. Вероятно, на первой стадии реакции образуется неустойчивый промежуточный комплекс из диссоциированных молекул ацетиленидов с хлорной медью:



где $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$; S_n — координирующий агент.

Из приведенной схемы видно, что валентное состояние металла в ацетилениде в процессе реакции не изменяется.

Для проведения окислительной конденсации фенилацетиленидов меди, серебра и золота к суспензии 0,01 моля ацетиленда в 50 мл тетрагидрофурана (аcetона, диоксана) прибавляют насыщенный раствор 0,012 моля $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в том же растворителе. После получасового перемешивания осадок отфильтровывают, из фильтрата удаляют растворитель, остаток перекристаллизовывают из петroleйного эфира. Выделенный таким образом дифенилбутадиин имеет т. пл. $86-87^\circ$ (лит. данные ⁽²⁾: т. пл. 88°) и идентифицирован методом газо-жидкостной хроматографии. Выход дифенилбутадиина из фенилацетиленидов меди и серебра почти количественный, из фенилацетиленда золота составляет 45%.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
11 II 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ J. Kováčová, E. Horváth, J. Gažo, Chem. Zvesti, 23, 15 (1969). ² A. F. Holleman, Ber., 20, 3081 (1887).