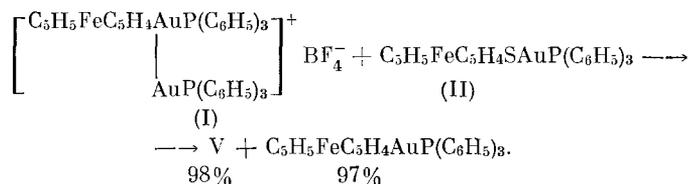




Комплекс V получается с высоким выходом также при взаимодействии борофторида - (ферроценилзолототрифенилфосфин) - трифенилфосфинзолота (I) с тиоферроценолятом трифенилфосфинзолота (II)



Структура соединения V подтверждена данными спектров п.м.р. (см. табл. 1) и я.м.р.  $\text{P}^{31}$ . Спектр я.м.р.  $\text{P}^{31}$  содержит одиночный сигнал эквивалентных ядер фосфора при  $\delta = -34,0$  м.д. (в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , внешний стандарт  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

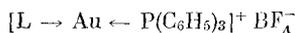
Таблица 1

Спектры п.м.р. \* соединений II—VI

Соединение	$\text{C}_5\text{H}_5$ (м.д.)	$\text{C}_6\text{H}_5$ (м.д.)	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)$ (м.д.)	$n\text{-C}_4\text{H}_9$ (м.д.)	Растворитель
II	4,06	4,01; 4,26	7,53; 7,65	—	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
IV	4,17	4,11; 4,19	—	1,1—2,25	$\text{CCl}_4$
V	4,00	4,17; 4,30	7,40—7,58	—	$\text{CH}_3\text{CN}$
VI	4,14	4,14; 4,27	7,53	—	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
	3,94	3,90; 4,09	7,44—7,56	—	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

\* Спектры сняты на приборе Т-80 с рабочей частотой 60 Мгц.

Соединения V и I можно рассматривать как комплексы борофторида одновалентного золота с двумя различными стабилизирующими лигандами:

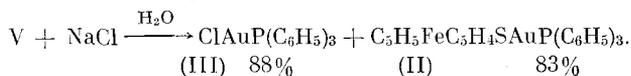


I.  $\text{L} = \text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{AuP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  с центром координации на золоте.

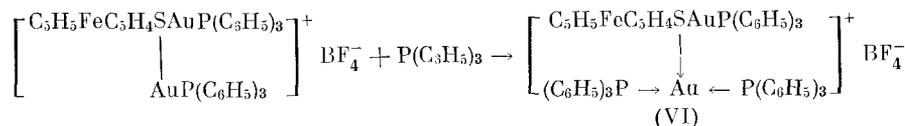
V.  $\text{L} = \text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{SAuP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  с центром координации на сере.

Связь золота с атомом серы прочнее, чем связь с другим атомом золота, как следует из описанных выше превращений. Электронодонорные свойства серы в тиоферроценоляте трифенилфосфинзолота (II) в значительной мере обусловлены группой  $\text{AuP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ . Так, в отличие от II, сульфиды — дифенилсульфид и диферроценилдисульфид — не реагируют с I. Однако, с другой стороны, известно <sup>(2)</sup>, что легко образуются и устойчивы соли трис-(трифенилфосфинзолото)-сульфония  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAu}]_3\text{S}^+\text{Cl}^-$ .

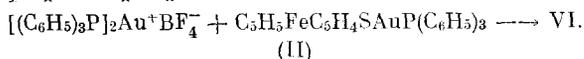
При действии водного раствора  $\text{NaCl}$  на V, как и в случае комплекса I, образуется  $\text{ClAuP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  и регенерируется II.



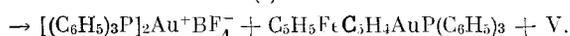
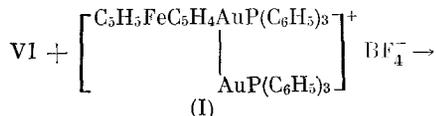
При действии трифенилфосфина на V (в отличие от описанной ранее <sup>(1)</sup> реакции с I) не происходит замены лиганда L и образования  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Au}^+\text{BF}_4^-$ , а получается соединение VI, в котором один из атомов золота соединен с тремя электронодонорными лигандами и, следовательно, имеет избыточное для одновалентного золота к.ч. 3.



Структура комплекса VI подтверждена его встречным синтезом из бромидора бис-(трифенилфосфин)-золота и II.



Спектр я.м.р.  $P^{31}$  соединения VI при комнатной температуре содержит только один сигнал ядер фосфора при  $\delta = -39,0$  м.д. (в  $CH_2Cl_2$ , внешний стандарт  $H_3PO_4$ ), что обусловлено быстрым обменом трифенилфосфиновыми лигандами, связанными с атомами золота. В спектрах я.м.р. образцов, приготовленных из трифенилфосфина и V, при молярном соотношении 0,2; 0,4; 0,6 и 0,8, наблюдается лишь один сигнал ядер  $P^{31}$ , положение которого постепенно смещается от  $-34$  (соединение V) до  $-39$  м.д. (соединение VI). Одна из трех групп  $P(C_6H_5)_3$  в соединении VI легко отщепляется. Так, VI реагирует с I, подобно свободному трифенилфосфину (<sup>1</sup>),



(Трифенилфосфинзолото) - тиоферроценолят (II). Щелочной водный раствор 0,45 г (2,1 ммол.) тиоферроценола встряхивался в течение 10 мин. с раствором 1,0 г (2,0 ммол.)  $ClAuP(C_6H_5)_3$  в смеси 25 мл ТГФ и 15 мл эфира. Через час реакционная смесь разбавлена водой и экстрагирована бензолом. Бензольные вытяжки промыты водой, высушены поташем, растворитель удален в вакууме. Остаток растворен в бензоле и прохроматографирован на колонке с  $Al_2O_3$ . Выделено 1,10 г (82% от теоретического) II, т. пл. 183,5—184,5° (бензол — гексан)

Найдено %: С 49,54; Н 3,78; Au 29,20; S 4,99  
 $C_{25}H_{24}FeAuPS$ . Вычислено %: С 49,73; Н 3,55; Au 29,13; S 4,74

II димерно в растворе (мол. вес найдено 1335, вычислено 676; криоскопия в бензоле).

Дибутилзолото тиоферроценолят (IV). а) Из тиоферроценолята натрия. Эфирный раствор 0,35 г (1,0 ммол.) хлористого дибутилзолота встряхивался в течение 15 мин со свежеприготовленным раствором 0,30 г (1,4 ммол.) ферроценилтиола в 5 мл 0,3 N едкого натра. Органический слой был отделен, растворитель удален в вакууме. Остаток хроматографирован на колонке с  $Al_2O_3$ . Гексаном элюировано 0,38 г (76% от теоретического) IV, т. пл. 51—52° (из абс. метанола при  $-70^\circ$ ).

Найдено %: С 41,02; Н 5,08; Au 36,78  
 $C_{18}H_{17}FeSAu$ . Вычислено %: С 40,92; Н 5,16; Au 37,29

IV — желтое кристаллическое вещество, устойчивое на воздухе, хорошо растворимое в органических растворителях, в растворе тримерно (мол. вес найдено 1500, вычислено 530; збулиоскопия в бензоле).

б) Из  $C_5H_5FeC_5H_4SAuP(C_6H_5)_3$  (II). К раствору 0,20 г (0,30 ммол.) II в 10 мл бензола было добавлено 0,11 г (0,32 ммол.) хлористого дибутилзолота в 3 мл бензола. Через 10 мин. реакционная смесь была разбавлена гексаном (50 мм), из раствора медленно выкристаллизовывался золотохлоридтрифенилфосфин, выделено 0,14 г (94% от теоретического) т. пл. 241—243°. Лит. данные (<sup>2</sup>): т. пл. 243—244°.

Фильтрат был упарен в вакууме, твердый остаток растворен в гексане и хроматографирован на колонке с  $Al_2O_3$ . Гексаном элюировано 0,14 г (88% от теоретического) IV, идентичного с описанным в предыдущем опыте.

Действие  $HBF_4$  на (трифенилфосфинзолото) - тиоферроценолят II. К эфирному раствору 0,100 г (1,5 ммол.) II при перемешивании постепенно добавлен эфирный раствор  $HBF_4$  до полноты осаждения желтого кристаллического вещества. Осадок был отделен и очищен

кристаллизацией из смеси ацетон — эфир. Выделено 0,081 г (89% от теоретического) борофторида бис-(трифенилфосфинзолото)-ферроценилсульфония (V), разлагается выше 186°.

Найдено %: С 45,10; Н 3,38; Au 32,06  
C<sub>48</sub>H<sub>39</sub>BP<sub>2</sub>F<sub>4</sub>SAu<sub>2</sub>. Вычислено %: С 45,20; Н 3,22; Au 32,32

Из фильтрата выделено 0,014 г (87% от теоретического) диферроценилдисульфида, т. пл. 185—187°. Лит. данные (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>): т. пл. 185—187°; 192°. V — оранжевое кристаллическое вещество, устойчивое на воздухе, практически нерастворимое в гексане, CCl<sub>4</sub>, бензоле, эфире, хорошо растворимое в полярных органических растворителях.

Действие I на (трифенилфосфинзолото)-тиоферроценолят (II). К 3 мл ацетонового раствора 0,100 г (1,5 ммол.) I добавлено 3 мл ацетонового раствора 0,176 г (1,5 ммол.) II. Через 15 мин. реакционная смесь медленно разбавлена эфиром (20 мл), выпавший красный осадок отделен. Получено 0,180 г (98% от теоретического) V, разлагается выше 186°.

Из фильтрата после удаления растворителя выделено 0,093 г (97% от теоретического) ферроценил-(трифенилфосфин)-золота, разлагается выше 150°. Лит. данные (<sup>6</sup>): т. разл. выше 150°.

Действие NaCl на V. Раствор 0,100 г (0,82 ммол.) V в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> встряхивался в течение 10 мин. с водным раствором NaCl. Когда органический слой стал желтым, он был отделен, высушен, растворитель удален в вакууме. Остаток хроматографирован на пластинке с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в бензоле. Получено 0,046 г (83% от теоретического) II, т. пл. 183—184° и 0,036 г (88% от теоретического) III, т. пл. 242—243°.

Действие на V трифенилфосфина. К раствору 0,30 г (0,25 ммол.) V в ацетоне добавлено 0,065 г (0,5 ммол.) трифенилфосфина, раствор из оранжевого стал желтым. Реакционная смесь медленно разбавлена сначала эфиром, затем гексаном, выделено 0,33 г (89% от теоретического) VI, т. пл. 203—204°.

Найдено %: С 51,64; Н 4,00; Au 26,40  
C<sub>61</sub>H<sub>51</sub>FeAu<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>P<sub>3</sub>S. Вычислено %: С 51,77; Н 3,67; Au 26,53

Действие II на борофторид бис-(трифенилфосфин)-золота. К раствору 0,20 г (0,25 ммол.) [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>AuBF<sub>4</sub> в ацетоне добавлено 0,17 г (0,25 ммол.) II. Реакционная смесь медленно разбавлена эфиром, затем гексаном. Получено 0,32 г (86% от теоретического) VI, идентичного с описанным в предыдущем опыте.

Действие VI на I. К раствору 0,148 г (1,0 ммол.) VI в 2 мл ацетона добавлен раствор 0,119 г (1,0 ммол.) I в 7 мл ацетона. Смесь медленно разбавлена охлажденным эфиром (35 мл). Выпавший оранжевый осадок отделен. Получено 0,115 г (94% от теоретического) V, идентичного с описанным выше. Растворитель удален в вакууме. Остаток экстрагирован бензолом, затем растворен в метаноле и осажден добавлением эфира. Получено 0,069 г (86% от теоретического) борофторида бис-(трифенилфосфин)-золота, т. пл. 230—231°. Лит. данные (<sup>7</sup>): т. пл. 234—236°. Из бензольного раствора выделено 0,060 г (95% от теоретического) ферроценил-(трифенилфосфин)-золота, т. разл. > 150°. Лит. данные (<sup>6</sup>): т. разл. > 150°.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
30 XI 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Э. Г. Перевалова, Д. А. Леменовский и др., ДАН, 202, 97 (1972).  
<sup>2</sup> С. Kowala, J. M. Swan, Austr. J. Chem., 19, 547 (1966). <sup>3</sup> Э. Г. Перевалова, К. И. Грандберг и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2077. <sup>4</sup> G. P. Knox, P. L. Ranson, J. Chem. Soc., 1958, 692. <sup>5</sup> А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, О. А. Несмеянова, ДАН, 119, 288 (1958). <sup>6</sup> А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2030. <sup>7</sup> A. D. Westland, Canad. J. Chem., 47, 4135 (1965).