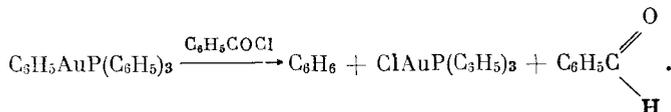
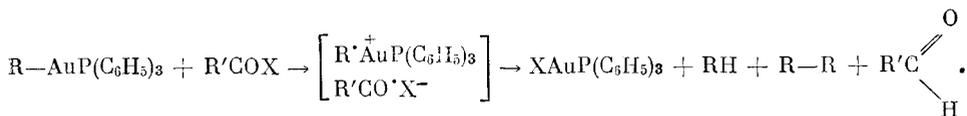


бензолем доказано образование бензальдегида



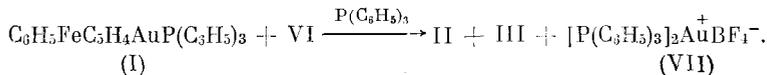
V

Полученные нами результаты хорошо объясняются с точки зрения одноэлектронного переноса как первого элементарного акта исследуемых реакций (⁵, ⁶). Электрон со связи С—Au передается расщепляющему реагенту, выступающему в роли акцептора электрона.



Нельзя исключить, что в случае I первоначальным донором электрона служит атом железа. Ферроценильный, фенильный и ацильный радикалы присоединяют водород из среды или претерпевают иные превращения. Остается неясным, образуются ли радикалы как кинетически независимые частицы или превращения осуществляются в реакционном комплексе.

С точки зрения одноэлектронного переноса наиболее убедительный пример представляет реакция I с борофторидом феррициния (VI), описанная нами ранее (⁴). Катион феррициния принимает электрон и превращается в ферроцен; I, потеряв электрон, распадается на ферроценильный радикал и борофторид трифенилфосфинзолота. Это координационно ненасыщенное соединение золота присоединяет молекулу I или трифенилфосфин, если его добавить в реакционную смесь.



При проведении реакции I с борофторидом феррициния в присутствии иона хлора золото количественно выделяется в виде ClAuP(C₆H₅)₃. Эти реакции были проведены с борофторидом дейтерированного феррициния, что позволило проследить судьбу ферроценильных групп обоих исходных соединений. Ферроценильная группа золотоорганического соединения превращается в ферроцен и диферроценил, не содержащие дейтерия, а дейтероферрициний восстанавливается в дейтероферроцен.

Экспериментальная часть

Взаимодействие I с (СН₃СО)₂О; СН₃СОСl и ССl₃СОСl. I растворен в минимальном количестве реагента. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре до исчезновения исходного I. Контроль за ходом реакции осуществлялся методом тонкослойной хроматографии на Al₂O₃. Реакционная смесь упарена в вакууме. Твердый осадок тщательно экстрагирован гексаном, экстракт хроматографирован на колонке с Al₂O₃. Ферроцен элюирован гексаном, диферроценил — смесью гексан — бензол (1 : 3). Нерастворимые в гексане фосфиновые комплексы солей одновалентного золота очищены кристаллизацией из смеси петролейный эфир — бензол. Константы всех полученных соединений соответствовали литературным данным. Продолжительность реакции, выходы продуктов, считая на взятый в реакцию I, приведены в табл. 1.

Реакция I с хлористым ацетилом при эквимолекулярном соотношении реагентов проведена также в гексане при 20° в течение двух суток. В реакционной смеси кроме ферроцена, II и (С₆H₅)₃РАuСl обнаружен ацетальдегид (30% от теоретического). Определение ацетальдегида проводилось хроматографическим методом.

Действие на I борофторида нитрония. К охлажденному до -30° раствору 0,200 г (0,32 ммол.) I в 20 мл абс. CCl_4 было добавлено 0,041 г (0,32 ммол.) борофторида нитрония. Через 30 мин. растворитель был удален в вакууме, твердый остаток проэкстрагирован гексаном. Экстракт прохроматографирован на колонке с Al_2O_3 , выделено 0,031 г (54% от теоретического) II и 0,005 г (9% от теоретического) III. Остаток после экстракции гексаном был перекристаллизован из смеси ацетон — гексан, получено 0,06 г (33% от теоретического) IV, т. пл. $160-162^\circ$ (с разложением). Лит. данные (4): т. пл. $161-163^\circ$ (с разложением).

Действие на I борофторида ацетилия. К охлажденному до -40° раствору 0,300 г (0,48 ммол.) I в 200 мл абс. эфира было добавлено 0,060 г (0,52 ммол.) борофторида ацетилия. Выпавший красный осадок отфильтрован, получено 0,110 г (40% от теоретического) IV, т. пл. $160-162^\circ$. Из фильтрата выделено 0,021 г (25% от теоретического) II и 0,011 г (13% от теоретического) III.

Таблица 1

Реагент	Продолжительность реакции, час.	Выходы, %		
		$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Fe}$	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{FeC}_6\text{H}_4)_2$	$\text{XAuP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
CH_3COCl	3	60	38	X = Cl; 87
CCl_3COCl	0,5	34	35	X = Cl; 81
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	5	54	28	X = OCOCCH_3 ; 69

Реакции расщепления связи C — Au в V. Проводились с чистым для анализа образцом V, в точке аргона, в среде абс. толуола, а в случае реакции с борофторидом нитрония — в смеси абс. CH_3NO_2 и CH_3CN . Выпавший в осадок (при смешении реагентов) золотосодержащий продукт* отделялся, фильтрат, предварительно промытый водой и высушенный поташем, подвергался хроматографическому анализу. Следует отметить, что идентификация продуктов реакции осложняется, как оказалось, тем, что V подвергается пиролизу на колонке хроматографа с образованием дифенила. Поэтому тщательно очищенные хлорангидриды кислот брались в избытке и перед исследованием жидких продуктов реакции устанавливалось с помощью тонкослойной хроматографии на Al_2O_3 , что V полностью прореагировал.

В продуктах реакции V с газообразным HCl, с хлористым ацетилом и бензоилом и с борофторидом нитрония обнаружен бензол. Дифенил пи в одном случае не найден. Отсутствие ацетофенона в продуктах реакции V с хлористым ацетилом показано методом г.ж.х. В продуктах реакции V с хлористым бензоилом установлено с помощью тонкослойной хроматографии на Al_2O_3 отсутствие бензофенона, а методом г.ж.х. доказано наличие бензальдегида.

При действии на раствор V в смеси CH_3NO_2 и CH_3CN эквимолекулярного количества борофторида нитрония нитробензол не получается. Образование бензола** доказано косвенным путем — по появлению нитробензола после добавления двухкратного избытка борофторида нитрония к фильтрату, содержащему продукты реакции.

Хроматографический анализ продуктов реакции проводился на газожидкостном хроматографе «Цвет-1».

Действие на I борофторида дейтероферрициния. К охлажденному до -30° раствору 0,500 г (0,77 ммол.) I в 50 мл CH_2Cl_2

* Золотосодержащие продукты были исследованы в нашей предыдущей работе (2).

** Хроматографически идентифицировать бензол в смеси с CH_3NO_2 и CH_3CN невозможно.

добавлен раствор 0,106 г (0,39 ммол.) борофторида дейтероферрициния (содержание дейтерия 9,8 ат.%) в 40 мл CH_2Cl_2 . При разбавлении реакционной смеси 100 мл петролейного эфира выделено в виде красного кристаллического осадка 0,42 г (90% от теоретического) IV, т. пл. 160—162°. После удаления растворителя в вакууме твердый осадок был растворен в петролейном эфире и прохроматографирован на колонке с Al_2O_3 . Выделено 0,093 г смеси ферроцена и дейтероферроцена (содержание дейтерия 7,18 ат.%) и 0,042 г (59% от теоретического, считая на I) диферроценила, не содержащего дейтерия. Учитывая, что в исходном борофториде дейтероферроциния содержание дейтерия 9,8 ат.%, выход дейтероферроцена составляет 0,068 г (94% от теоретического, считая на соль дейтероферрициния), а выход ферроцена 0,025 г (35% от теоретического, считая на I).

Действие на I борофторида феррициния в присутствии трифенилфосфина. К раствору 0,200 г (0,31 ммол.) I и 0,082 г (0,32 ммол.) трифенилфосфина в 15 мл CH_2Cl_2 добавлен при -30° раствор 0,085 г (0,31 ммол) VI в 20 мл CH_2Cl_2 . После нагревания до комнатной температуры растворитель был удален в вакууме, твердый остаток экстрагирован бензолом. Из фильтрата выделено 0,071 г (62% от теоретического) II и 0,42 г (36% от теоретического) III. Не растворившийся в бензоле белый осадок был перекристаллизован из смеси ацетон — эфир, получено 0,222 г (89% от теоретического) VII, т. пл. 224—225°. Лит. данные (7): т. пл. 234—236°.

Найдено, %: C 53,33; H 3,83; Au 23,71.
 $\text{C}_3\text{H}_{30}\text{AuP}_2\text{BF}_4$. Вычислено, %: C 53,48; H 3,75; Au 24,36.

Действие на I борофторида дейтероферрициния в присутствии хлористого натрия. К охлажденному до -30° раствору 0,322 г (0,5 ммол.) I в 15 мл CH_2Cl_2 было добавлено 5 мл спиртового раствора NaCl, а затем охлажденный до -30° раствор 0,136 г (0,5 ммол.) борофторида дейтероферрициния в 30 мл CH_2Cl_2 . Через 30 мин. растворитель был отогнан в вакууме, и остаток проэкстрагирован горячим гексаном. Экстракт был прохроматографирован на колонке с Al_2O_3 . Гексаном элюировано 0,102 г смеси ферроцена и дейтероферроцена (содержание дейтерия 8,29 ат.%) и 0,061 г (65% от теоретического, считая на I) диферроценила, не содержащего дейтерия. Учитывая, что в исходном борофториде дейтероферрициния содержание дейтерия 9,8 ат.%, выход дейтероферроцена составляет 0,086 г (92% от теоретического, считая на взятый дейтероферрициний), а выход ферроцена 0,016 г (17% от теоретического, считая на I).

Остаток после экстракции гексаном был дважды перекристаллизован из смеси бензол — гексан. Получено 0,244 г (93% от теоретического) $\text{ClAuP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, т. пл. 240—241°. Лит. данные (8): т. пл. 243—244°.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2030. ² Э. Г. Перевалова, Т. В. Баукова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2148. ³ А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова и др., ДАН, 199, 832 (1971). ⁴ Э. Г. Перевалова, Д. А. Лемешовский и др., ДАН, 202, 93 (1972). ⁵ К. А. Велевич, О. Ю. Охлобыстин, Усп. хим., 37, 2162 (1968). ⁶ И. П. Белецкая, В. Б. Вольева и др., ДАН, 195, 360 (1970). ⁷ A. D. Westland, Canad. J. Chem., 47, 413 (1969). ⁸ S. Kowala, J. M. Swan, Austr. J. Chem., 19, 547 (1966).