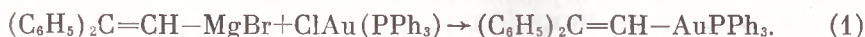


В. И. СОКОЛОВ, К. И. ГРАНБЕРГ, В. В. БАШИЛОВ,
Д. А. ЛЕМЕНОВСКИЙ, П. В. ПЕТРОВСКИЙ, академик О. А. РЕУТОВ

КАРБОКАТИОНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ σ -СВЯЗЬ ЗОЛОТО — УГЛЕРОД

Исследование зависимости структуры промежуточных частиц, образованных олефинами и электрофилом HgX , от природы олефина привело к обнаружению того факта, что в ряде случаев реализуется открытая структура β -меркурированных карбокатионов (¹, ²). Аналогичное заключение было сделано для 1,1-диарилэтилкатионов, содержащих в метильной группе атом галлоида. Между карбокатионами, содержащими ртуть и бром, обнаружено характерное различие в химических сдвигах карбониевого углерода (³). Ранее было предложено оценивать по величине $\Delta\delta_c$ степень нуклеофильного участия гетероатома X в делокализации положительного заряда (³). Нельзя исключить возможность того, что делокализация, происходящая по механизму гиперконъюгации связи углерод — элемент (вертикальная стабилизация (⁴)), заметно не влияет на δ_c (²). Для проверки такой возможности целесообразно изучение более широкого круга карбокатионов, содержащих атомы различных элементов. В настоящем сообщении мы описываем β -аурированные карбокатионы 1,1-дифенилэтильного ряда.

2,2-Дифенилвинил(трифенилфосфин)-золото(I) получено в эфире по реакции 2,2-дифенилвинилмагнийбромида с хлоридом (трифенилфосфин)-золота, аналогично комплексу незамещенного винилзолота (⁵)



Соответствующий карбокатион II получается при протонировании I в CF_3COOH или H_2SO_4 .

В отличие от незамещенного аналога (⁵), I окрашено в светло-желтый цвет, что связано с наличием в спектре поглощения широкой полосы, λ_{max} 301 мμ, ϵ 21 300, заходящей в видимую область (рис. 1). Эта полоса, как мы полагаем, может быть связана с внутримолекулярным переносом заряда в нейтральной молекуле.

При растворении I в CF_3COOH образуется темно-коричневый раствор карбокатиона II, спектр п.м.р. которого содержит сигнал δ 5,1 м.д.; он может быть приписан метиленовой группе, σ -связанной с атомом золота *. В результате разложения II, происходящего с выделением металлического золота на протяжении 15–30 мин. быстро возрастает интенсивность сигнала δ 1,2 м.д. Последний можно отнести к метильной группе трифторацетата 1,1-дифенилэтанола, поскольку катион III, образующийся при деме-таллировании, легко присоединяет ион CF_3COO^- . Катион II значительно более устойчив в 98% H_2SO_4 , где разложения с выделением металла не наблюдается. Однако происходит деме-таллирование, приводящее к катиону III,

* В соответствующем β -меркурированном карбокатионе протоны метиленовой группы имеют δ 4,9 м.д. (²).

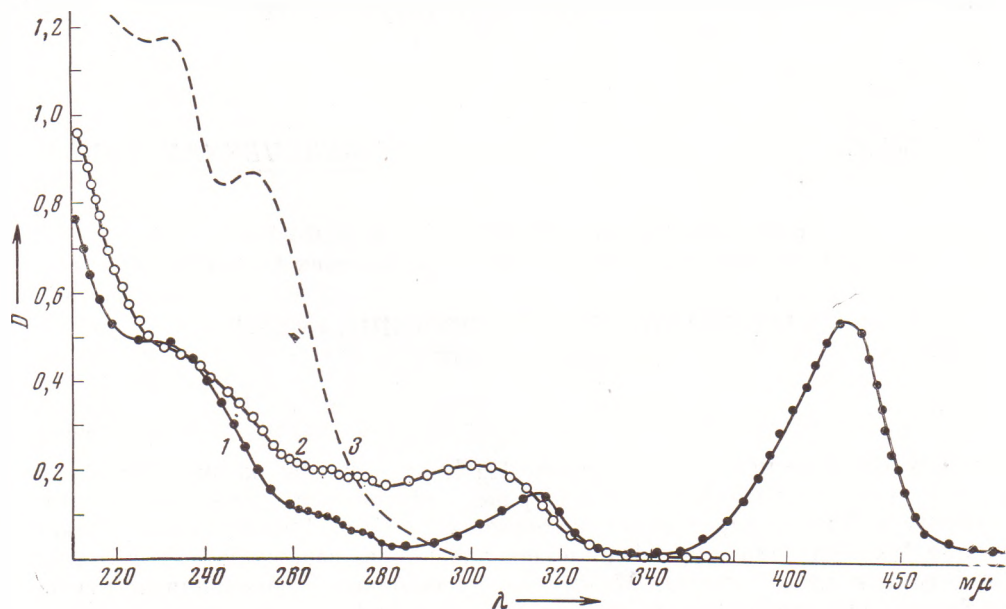
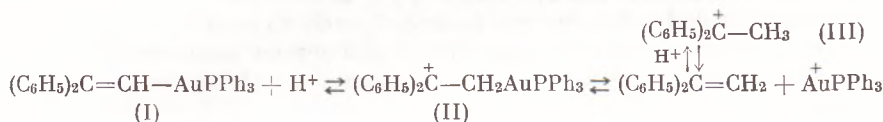


Рис. 1. У.-ф. и видимые спектры I в 98% H_2SO_4 (1) в абсолютном этаноле (2) и 1,1-дифенилэтилен в *n*-гексане (3), 1, 2 — $C_1 = 1 \cdot 10^{-4}$ мол/л, 3 — $C_1 = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л

вероятно, в результате последовательных равновесных реакций:



На присутствие в растворе значительного количества иона III указывает наличие в спектре C^{13} я.м.р. (рис. 2) характерного сигнала метильной группы, $\delta_c + 161,0$ м.д. * В карбониевой области имеются два сигнала. Химический сдвиг одного из них, $-37,0$ м.д., отвечает центральному атому катиона III (2). Другой относится к карбониевому атому интересующего нас катиона II: $-19,0$ м.д. Сигнал углерода метиленовой группы, связанного

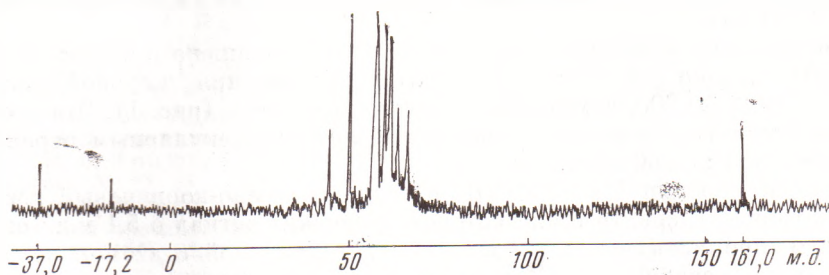


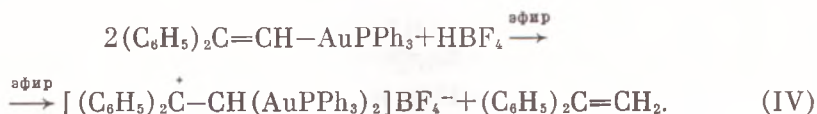
Рис. 2. Спектр я.м.р. C^{13} раствора I в 98% H_2SO_4

с золотом, либо не наблюдается, либо попадает в диапазон ароматической системы, который слишком сложен для интерпретации.

Таким образом, мы можем констатировать, что $\Delta\delta_{\text{AuPPh}_3} = +18,0$ м.д., что значительно больше, чем даже для брома в этой системе. В связи с этим

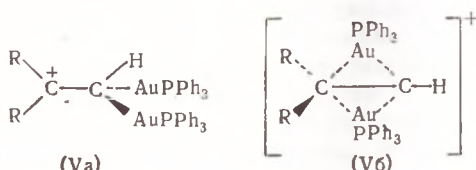
* Химические сдвиги углерода-13 даны в шкале CS_2 .

возникло подозрение, что освобождающийся при деме­таллировании катион Ph_3PAu^+ , возможно, реагирует с находящимся в системе I. Дело в том, что ранее была установлена способность комплексов винил- и арилзолота (⁶, ⁷) реагировать с Ph_3PAu^+ , образуя стабильные соли $[\text{R}(\text{AuPPh}_3)_2]^+\text{BF}_4^-$. Аналогичная диаурированная соль была получена и для дифенилвинильного радикала с употреблением рассчитанного количества кислоты согласно уравнению:



Соль IV в хлороформе показывает химический сдвиг центрального углерода, равный 0, а в H_2SO_4 — только сигналы двух атомов углерода хорошо известного иона III и более слабый сигнал при $-53,0$ м.д. * Этот эксперимент показывает, что заведомый ион IV, содержащий два атома золота, претерпевает полное деме­таллирование в H_2SO_4 , наряду с неизвестной побочной реакцией, и потому не может быть частицей, наблюдаемой при протонировании I. По-видимому, не случайно, что введение каждого атома золота вызывает сдвиг δ_{C} на одну и ту же величину (18 м.д.) в сторону сильных полей. Аддитивность, вероятно, легче всего, объяснить индуктивной природой влияния металла. Возможность учета чисто индуктивного эффекта в химических сдвигах C^{13} в карбокатионах, согласно (⁸), будет обоснована в одной из последующих работ.

Строение диаурированной соли IV еще не может быть интерпретировано однозначно. Хотя вероятно, что она имеет характер карбокатиона, в котором положительный заряд стабилизирован и двумя фенильными группами, и двумя атомами металла (Va), нельзя исключить и возможность образования единой тетраэдроподобной системы (Vб), учитывая склонность золота к образованию кластеров (⁹). Если верна структура Vб, то следует ожидать возможного существования тетраэдрических систем, содержащих три атома золота и один атом углерода.



2,2-Дифенилвинил-(трифенилфосфин)-золото. К 0,2 г порошка магния под аргоном был сразу добавлен раствор 2,0 г 2,2-дифенилвинилбромида и 0,01 мл иодистого метила в 20 мл абс. эфира. После кипячения до полного растворения магния (4 часа) к реакционной смеси добавлен раствор 2,8 г ClAuPPh_3 в 20 мл абс. ТГФ. Через час смесь разложена водой, органический слой высушен K_2CO_3 , и растворитель удален в вакууме. Получено 2,2 г (61%) 2,2-дифенилвинил-(трифенилфосфин)-золота (I), т. пл. $156-158^\circ$ (из смеси бензол-гексан), светло-желтые кристаллы.

Найдено %: С 60,26; Н 4,19; Au 30,40
 $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{AuP}$. Вычислено %: С 60,19; Н 4,12; Au 30,85

К эфирному раствору 0,70 г I был добавлен эфирный раствор HBF_4 до полноты осаждения желтого порошкообразного осадка. Бесцветный раствор декантирован, осадок тщательно промыт эфиром, пентаном и высушен

* Ввиду наличия трифенилфосфина ароматическая область спектра не может быть интерпретирована.

в вакууме. Выделено 0,61 г (94%) борфторида [2,2-дифенилвинил-(трифенилфосфин)-золото-(трифенилфосфин)-золота(IV)], т. пл. 101—103°.

Найдено %: С 50,81; Н 3,63; Au 32,08
 $C_{55}H_{40}Au_2P_2BF_4$. Вычислено %: С 50,69; Н 3,49; Au 33,26

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
20 VI 1973

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. И. Соколов, В. В. Башилов и др., ДАН, **213**, № 5 (1973). ² V. I. Sokolov, V. V. Bashilov et al. Tetrahedron Letters, in press. ³ G. A. Olah, C. L. Jewell, A. M. White, J. Am. Chem. Soc., **91**, 3961 (1969). ⁴ W. Hanstein, H. J. Berwin, T. G. Traylor, J. Am. Chem. Soc., **92**, 829 (1970). ⁵ А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова и др. Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, 653. ⁶ К. И. Грандберг, Т. В. Баукова и др., ДАН, **206**, 1355 (1972). ⁷ А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова и др., Вестн. Моск. ун-в., № 4 (1973). ⁸ G. A. Olah, Y. K. Mo, Y. Halpern, J. Am. Chem. Soc., **94**, 3551 (1972). ⁹ F. Carlati, L. Naldini, Inorg. chim. acta, **5**, 172 (1971).