

УДК 541.124:541.623:547.533:547.559.49

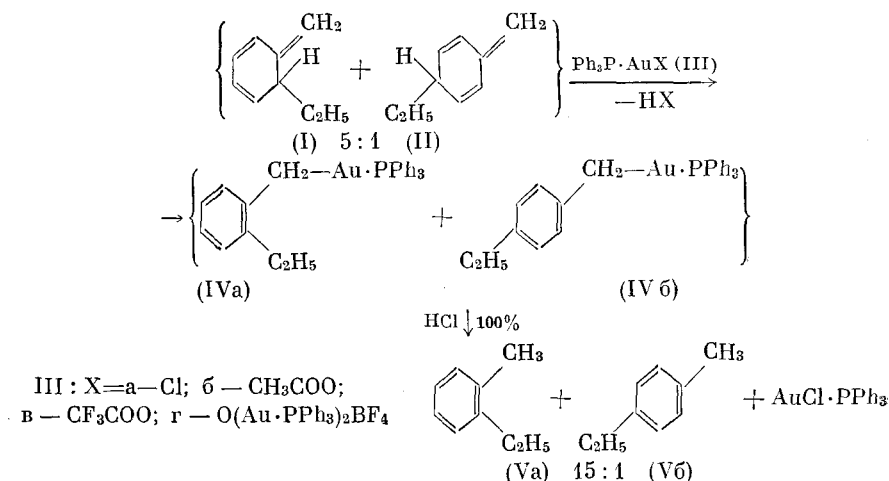
ХИМИЯ

В. И. РОЗЕНБЕРГ, Р. И. ГОРБАЧЕВА, Е. И. СМЫСЛОВА,
К. И. ГРАНДБЕРГ, В. А. НИКАНОРОВ, Ю. Г. БУНДЕЛЬ,
академик О. А. РЕУТОВ

АРОМАТИЗАЦИОННОЕ АУРИРОВАНИЕ — НОВЫЙ СИНТЕЗ БЕНЗИЛЬНЫХ ЗОЛОТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В настоящей работе показана возможность образования σ -связи золота (I) — углерод в реакциях металлизирования олефинов солями одновалентного золота. До настоящего времени в подобных реакционных системах удавалось зафиксировать лишь π -комплексы (¹), а образование золото-углеродной связи не было доказано достаточно строго (²).

Мы исследовали реакцию 1-метил-6-этилциклогексadiens-2,4 (I) и 1-метил-4-этилциклогексadiens-2,5 (II) с рядом трифенилфосфиновых комплексов солей одновалентного золота (III а—г):



Исходные «таутомерные формы» *о*- и *п*-этилтолуолов (I) и (II), смесь которых получена по методу Бенкезера путем обработки PhCH₂MgCl диэтилсульфатом в эфире (³), были очищены перегонкой в высоком вакууме, при комнатной температуре в приемник, охлаждаемый жидким азотом. Сохранность триенов (I) и (II) после перегонки подтверждалась их превращением в смесь *о*- и *п*-этилбензилмеркурхлоридов при обработке HgCl₂ в эфире по схеме «ароматизационного меркурирования» (⁴). Количественное определение концентрации триенов, а также соотношение изомеров в смеси было проведено путем реакции I, II с бромом в эфире, приводящей к образованию смеси *о*- и *п*-этилбензилбромидов (⁵).

Методом тонкослойной хроматографии на окиси алюминия было показано, что при добавлении эфирного раствора смеси триенов I, II к солям III а—в в ТГФ в начальный момент реакции образуется золотоорганическое соединение, претерпевающее, однако, быстрое разложение, по-видимому, за счет параллельно протекающего протодезаурирования. Наилучшие результаты достигнуты с применением нового класса солей одновалентного

золота — борфторида трис-(трифенилфосфинзолото)-оксония (III г) ⁽⁶⁾. Выгодной особенностью этого комплексного соединения является сочетание высокой электрофильности со значительной основностью входящей в его состав окисной группировки, которая как потенциальная «уходящая группа» в реакции ароматизационного аурирования, по-видимому, способна связывать выделяющуюся свободную кислоту. В этом случае нам удалось выделить с высоким выходом продукт реакции, представляющий собой устойчивые в течение нескольких часов на воздухе бесцветные иглы с т. пл. 64–74° С.

По данным элементного анализа и п.м.р. спектроскопии, полученное соединение IV представляет собой трифенилфосфиновый комплекс этилбензилзолота (I); δ , м.д.: 1,73 (3H, триплет CH₃); 2,56 (2H, дублет CH₂—Au·P<, $J_{H-^{31}P}$ = 9 гц); 3,3 (2H, квартет CH₂); 7,0 и 7,8 (19H, два мультиплета C₆H₄ и C₆H₅). Подобная структура подтверждается как сравнением этих данных с п.м.р. спектром незамещенного бензильного аналога — PhCH₂Au·PPh₃, синтезированного ранее известными методами ⁽⁷⁾, так и характером спин-спинового расщепления H—³¹P, исчезающего при добавлении трифенилфосфина к образцу ⁽⁶⁻⁸⁾. Химические свойства полученного золотоорганического соединения также подтверждают его структуру. Кислотное расщепление IV действием HCl в диоксане, приводящее, как установлено методом количественной газожидкостной хроматографии, к образованию смеси *o*- и *n*-этилтолуолов (Va) и (Vб), позволило определить соотношение *o*- и *n*-изомеров (IVa) и (IVб), равное 15 : 1*.

Мы полагаем, что движущая сила обнаруженной реакции связана с высокой поляризуемостью π -системы исследованных непредельных соединений, способных переходить в устойчивую ароматическую форму с отщеплением протона при электрофильной атаке экзометиленового звена молекулы. В таком случае, особая легкость протекания реакций ароматизационного меркурирования ^(4, 9-11) и аурирования исследованных триенов при действии солей металлов может быть объяснена с помощью принципа Пирсона ^(12, 13): «таутомерные формы» метиларенов как «мягкие» основания особенно склонны к координации с «мягкими» кислотами Льюиса — катионом HgX⁺ и изоэлектронным ему ⁽¹⁴⁾ катионом Ph₃P·Au⁺.

Полученные в настоящей работе результаты подтверждают общий характер реакции ароматизационного металлирования «таутомерных форм» метиларенов как нового метода синтеза бензильных металлоорганических соединений ^(4, 9-11). В настоящее время мы исследуем возможность протекания реакций триенов I и II, а также ряда других непредельных соединений подобной структуры с солями Cu, Ag, Zn, Cd, Al, Tl, Sn, Pb, Pd, Pt и других переходных металлов.

П.м.р. спектры золотоорганических соединений получены на приборе «Hitachi R-20» (10% раствор в CH₂Cl₂) при —10° С с использованием тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта. Количественные г.ж.х. измерения проводили на приборе «Цвет-1». Все операции по получению и очистке бензильных золотоорганических соединений проводили в атмосфере аргона с использованием растворителей, перегнанных в ипертной атмосфере. Окись алюминия (II степень активности), использованную для хроматографии, предварительно кипятили в атмосфере аргона в течение нескольких часов в гексане. Борфторид трис-(трифенилфосфинзолото)-оксония (IIIг) получали по методу ⁽⁶⁾. Эталонные *o*- и *n*-этилбензилбромиды синтезировали согласно ⁽¹⁵⁾.

* Значительное обогащение выделенного золотоорганического соединения орто-изомером (IV а) может быть связано как с более легким протеканием ароматизационного аурирования триена орто-хиноидной структуры (I) по сравнению с паракхиноидным (II), так и с потерями более растворимого в неполярных растворителях соединения (IV б) при выделении продукта реакции.

Получение смеси 1-метилен-6-этилциклогексадиена-2,4 (I) и 1-метилен-4-этилциклогексадиена-2,5 (II). Эфирный раствор смеси триенов I, II, полученный путем обработки PhCH_2MgCl диэтилсульфатом в эфире, вместо гидролиза, рекомендованного в (3), насыщенным водным раствором NH_4Cl , перегоняли в вакууме 5 мм рт. ст. при комнатной температуре в приемник, охлаждаемый жидким азотом, и затем медленно упаривали полученный дистиллат до объема 30 мл.

Определение концентрации и соотношения триенов I и II. Смесь триенов, полученную обработкой эфирного раствора PhCH_2MgCl (0,1 мол.) диэтилсульфатом (0,1 мол.) согласно (3), и очищенную по приведенной выше методике, обрабатывали свежеприготовленным 0,08 М раствором брома в эфире при низкой температуре, избегая прямого освещения реакционной смеси (5). Полученный раствор *o*- и *n*-этилбензилбромидов анализировали методом г.ж.х. с использованием стеклянной колонки длиной 1 м и диаметром 4 мм с 1% Reoplex-400 на хромосорбе G 80/100 меш в качестве неподвижной фазы. Температура колонки 110°. Выход смеси триенов I, II 2%, соотношение изомеров I : II равно 5 : 1.

Получение смеси трифенилфосфиновых комплексов *o*- и *n*-этилбензилзолота (I) (IV а, б). К суспензии 0,3 г (0,2 ммол) борфторида трис-(трифенилфосфинзолото)-оксония (III г) в 10 мл смеси Et_2O — ТГФ (1 : 1) при энергичном перемешивании и охлаждении до -10° добавляли в течение 20 мин. по каплям 30 мл эфирного раствора смеси триенов I, II (2 ммол). После перемешивания в течение 6 час. при -5° реакционную смесь декантировали с осадка не вступившей в реакцию (0,1 г) исходной соли золота и пропускали через колонку, заполненную Al_2O_3 ($l=50$ мм, $d=20$ мм). Колонку промывали 15 мл смеси Et_2O — ТГФ (1 : 1) и бесцветный элюат, собранный в охлажденный до -5° приемник, упаривали при охлаждении в вакууме до объема 3 мл, разбавляли 70 мл пентана, охлажденного до -10°, и оставляли на 10 час. при -40°. Выпавшие бесцветные кристаллы, отделенные путем декантации, промывали трижды порциями по 3 мл охлажденного пентана и сушили в течение 2 час. в высоком вакууме над парафином при комнатной температуре. Получено 0,2 г IV а, б, т. пл. 64—74° (с разл.).

Найдено % : С 55,70; Н 4,64
 $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{AuP}$. Вычислено % : С 56,06; Н 4,64

Протодезаурирование IV а, б. К раствору 0,2 г (0,34 ммол) смеси золотоорганических соединений IV а, б в 3 мл диоксана добавляли 3 мл раствора диоксана, насыщенного HCl (3 ммол). После выдерживания в течение 1 час. при комнатной температуре реакционную смесь разбавляли 5 мл охлажденного пентана и отделяли 0,165 г (0,33 ммол) $\text{AuCl} \cdot \text{Ph}_3\text{P}$ (97%). Фильтрат обрабатывали равным объемом H_2O и экстрагировали продукты реакции пентаном. Органический слой промывали H_2O до нейтральной реакции, сушили MgSO_4 и анализировали методом г.ж.х. с использованием стеклянной колонки длиной 4 м и диаметром 3 мм с 5% ПЭГ-1500 на целите-545 80/100 меш в качестве неподвижной фазы. Программирование температуры от 60 до 80° С. Выход смеси V а, V б количественный, соотношение изомеров (V а) : (V б) равно 15 : 1.

Авторы выражают глубокую благодарность П. В. Петровскому за помощь при получении низкотемпературных п.м.р. спектров золотоорганических соединений.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
19 V 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Hüttel, H. Forkl, Chem. Ber., В. 105, 1664 (1972).
- ² В. И. Соколов, К. И. Грандберг и др., ДАН, т. 214, 393 (1974).
- ³ R. A. Benkeser, T. E. Johnston, Wen-Hong Tong, J. Org. Chem., в. 33, 2203 (1968).
- ⁴ В. А. Никаноров, В. И. Розенберг и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 486; В. А. Никаноров, В. И. Розенберг и др., ДАН, т. 224, № 2 (1975).
- ⁵ В. И. Розенберг, Р. И. Горбачева и др., Журн. орг. хим., т. 11, 2222 (1975).
- ⁶ А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1661.
- ⁷ А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 653.
- ⁸ H. Schmidbauer, A. Shiotani, Chem. Ber., В. 104, 2821 (1971).
- ⁹ В. И. Розенберг, В. А. Никаноров и др., ДАН, т. 224, № 4 (1975).
- ¹⁰ В. А. Никаноров, В. И. Розенберг и др., Журн. орг. хим., т. 11, 2381 (1975).
- ¹¹ В. И. Розенберг, В. А. Никаноров и др., ДАН, т. 223, № 4 (1975).
- ¹² Р. Дж. Пирсон, И. Зоннстад, Усп. хим., т. 38, 1223 (1969).
- ¹³ В. И. Соколов, ДАН, т. 197, 362 (1971).
- ¹⁴ А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1124.
- ¹⁵ J. W. Baker, W. S. Nathan, J. Chem. Soc., 1935, 1840.