

АУРИРОВАНИЕ С–Н И S–Н КИСЛОТ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

В. Е. Коноплев, М. В. Тачаев

ФГБОУ ВО «Российский государственный аграрный университет - МСХА имени К. А. Тимирязева»

Поступила в редакцию 16 мая 2016 года

Аннотация. В настоящей работе изучены синтетические возможности аурирования органических соединениях различных классов, представляющих собой С–Н и S–Н кислоты с pK_a в интервале от 6 до 25, трифенилфосфинзолотохлоридом в условиях межфазного катализа. Предложенный метод весьма ценен, поскольку значительно упрощает синтез золотоорганических соединений и делает их тем самым более доступными.

Ключевые слова: катализатор, комплекс золота, аурирование, металлоорганические соединения.

Abstract. In this paper, we examine the synthetic capabilities of auration of different organic compounds representing the C–H and S–H acids with a pK_a in the range from 6 to 25, by triphenylphosphinegold(I) chloride in conditions of interphase catalysis. The proposed method is highly valuable since it greatly simplifies the synthesis organogold compounds and thus makes them more affordable.

Keywords: catalyst, a complex of gold, auration, organometallic compounds.

В настоящее время известны три метода синтеза золотоорганических соединений: взаимодействие фосфиновых комплексов солей золота (I) с литий-, натрий- и магнийорганическими соединениями, замещение ртути в ртутьорганических соединениях на золото и аурирование органических соединений солями золотосодержащего оксония $(Ph_3PAu)_3O^+BF_4^-$, в том числе *in situ* [1-3].

Используя органические производные активных металлов, нельзя получить золотоорганических соединений, содержащих функциональные группы. Этому недостатка лишен метод, основанный на применении ртутьорганических соединений. Наиболее удобен синтез золотоорганических соединений прямым аурированием, который позволяет избежать работы с токсичными соединениями ртути. Однако при этом необходимым является синтез соли оксония, основанный на реакции трифенилфосфинзолотохлорида с оксидом серебра.

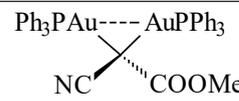
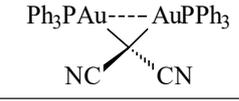
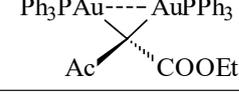
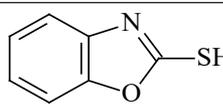
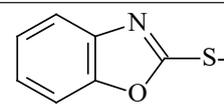
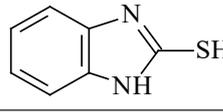
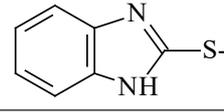
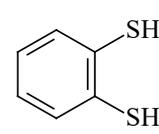
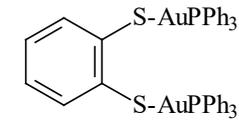
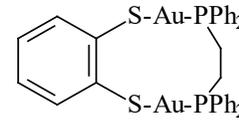
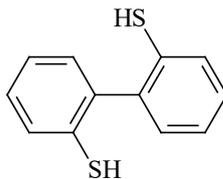
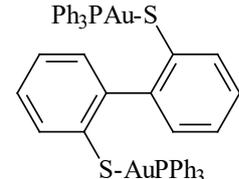
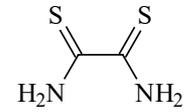
Ряд органических соединений, например циклопентадиен и его производные, можно ауриро-

вать, минуя стадию получения соли оксония [4,5]. В качестве аурирующего агента при этом используется трифенилфосфинзолотохлорид в присутствии катализатора межфазного переноса – триэтилбензиламмонийхлорида (ТЕВАС). Несмотря на то, что данный метод ранее использовался для небольшого набора субстратов, он весьма ценен, поскольку значительно упрощает синтез золотоорганических соединений и делает их тем самым более доступными. Поэтому цель данной работы заключалась в изучении синтетических возможностей аурирования трифенилфосфинзолотохлоридом в присутствии катализатора межфазного переноса на органических соединениях различных классов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее в условиях межфазного катализа проводилось аурирование органических соединений pK_a в интервале от 10 до 15. Мы исследовали возможности данного способа на других субстратах и нашли, что С–Н и S–Н кислоты с pK_a в интервале 6-25 (см. табл.) также гладко аурируются в этих условиях.

Синтез золотосодержащих комплексов $RAuL$ и $RSAuL$

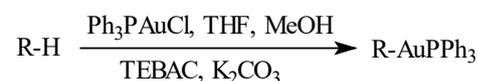
№	Субстрат	pK_a	Время реакции, мин	Выход, %	Продукт
1	$[Ph_3P-CH_3]^+Cl^-$	14.5 [6]	30	89	$[Ph_3P-CH_2-AuPPh_3]^+Cl^-$ (1a)
2	NC-CH ₂ -COOEt	9.2 [7]	60	91	 (2a)
3	NC-CH ₂ -CN	11.2 [7]	20	91	 (3a)
4	Ac-CH ₂ -COOEt	10.7 [7]	15	92	 (4a)
5	Ph-SH	7.7 [7]	10	92	Ph-S-AuPPh ₃ (5a)
6		6-7 [7]	10	93	 (6a)
7		6-7 [7]	10	92	 (7a)
8		7-8 [7]	10	91	 (8a)
			40	92	 (8b)
9		7-8 [7]	10	95	 (9a)
10		11 [8]	30	95	$(Ph_3PAu)_2S$ (10a)
11	HC≡CH	25 [7]	15	92	HC≡C-AuPPh ₃ (11a)
			15	96	Ph ₃ PAu-C≡C-AuPPh ₃ (11b)

Предположительно, реакция аурирования органических соединений протекает через стадию образования соответствующего аниона:



Основность иона CO_3^{2-} (pK_b 3.75) [9] невысока, и равновесие (2) сильно смещено влево, однако ввиду необратимого образования золотоорганического соединения, карбонат-анион все же оказывается достаточно эффективным основанием.

Реакция аурирования в общем виде:



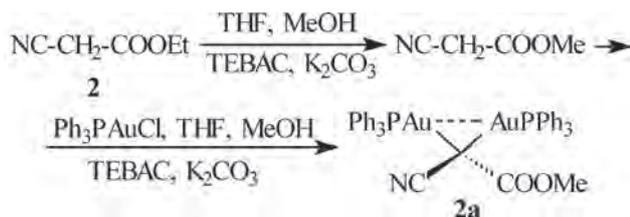
В качестве соединений с pK_a 9–15 были взяты хлорид метилтрифенилфосфония (**1**), циануксусный эфир (**2**) и его аналоги малондинитрил (**3**) и этиловый эфир ацетоуксусной кислоты (**4**).

Металлирование **1** в данных условиях привело к образованию аурированной фосфониевой соли (**1a**). Подобные аурированные фосфониевые соли были получены ранее при взаимодействии илидов фосфора с Ph_3PAuCl (**12**) [10].

В случае **2** реакция протекала иначе. В нашем методе в качестве растворителя использовалась смесь ТГФ-метанол в соотношении 2:1. В этих условиях происходила переэтерификация **2**, а аурирование протекало в течение 1 ч. Эфир брался в двукратном избытке по отношению к **12**, но несмотря на это реакция привела к диаурированному продукту (**2a**).

Для того чтобы избежать переэтерификации и получить аурированный этиловый эфир циануксусной кислоты, метиловый спирт был заменен на этиловый, но за то же время проведения реакции **12** остался непрореагировавшим.

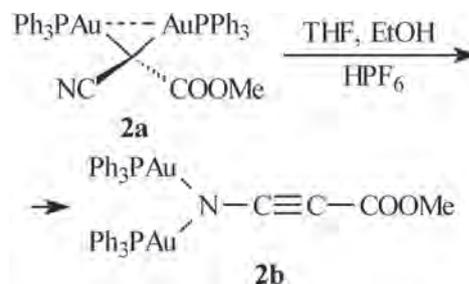
При попытке провести переэтерификацию **2a** в присутствии ТЕВАС и поташа в этаноле и тетрагидрафуране в течение того же самого периода времени исходный диаурированный продукт **2a** был выделен в неизменном виде. Это позволило предположить, что в условиях межфазного катализа сначала быстро происходит переэтерификация, а затем аурирование получающегося метилового эфира.



Строение продукта реакции металлирования было установлено на основании данных рентгеноструктурного анализа [11].

Так как переэтерификация **2a** не идет в щелочной среде, мы попробовали провести эту реакцию в присутствии гексафторфосфорной кислоты. В результате был выделен продукт (**2b**) с тем же элементарным составом, что и исходное соединение, но с иной температурой плавления, ИК- и ПМР-спектрами. В ИК-спектре наблюдалась слабая полоса поглощения, соответствующая колебаниям связи $C\equiv C$ ($\nu = 2275 \text{ см}^{-1}$) а характеристическая частота колебания карбонильной группы увели-

чилась с 1665 до 1750 см^{-1} . В ПМР-спектре сигнал протонов метильной группы сместился в более слабую область (с 3.73 до 3.96 м.д.). Мы предполагаем, что в кислой среде произошла металло-тропная перегруппировка, и в процессе реакции образовался изомер исходного вещества:



Реакция **3** с **12** при соотношении исходных реагентов как 2:1, так и 1:1 приводит к получению дизамещенного продукта **3a**. Методика аурирования **3** с помощью золотосодержащей соли оксония, описанная в литературе, также приводит только к дизамещенному продукту [12].

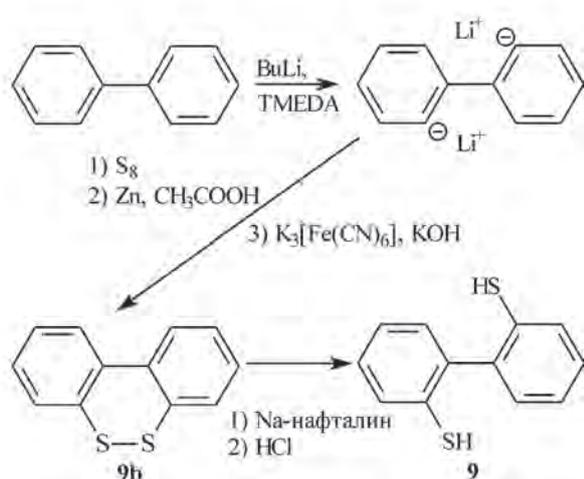
Аурирование **4** проводили с использованием метанола в течение 15 минут. Переэтерификация при этом не наблюдалась. Данный факт можно объяснить тем, что переэтерификация предшествует аурированию, но электроноакцепторность цианогруппы выше, чем ацильной, поэтому переэтерификация **4** идет медленно или не идет совсем. Строение диаурированного продукта **4a** подтверждено ПМР и ИК-спектрами, а также элементарным анализом. Вероятно, что и в данном случае образование биядерного золотоорганического соединения вызвано наличием связи золото-золото в структурном фрагменте Au_2C .

В качестве соединений с pK_a от 6 до 8 нами выбраны S–H кислоты с одной и двумя тиольными группами.

Тиофенол (**5**), бензоксазолтиол-2 (**6**), и бензи-мидазолтиол-2 (**7**) аурируются в течение 10 мин с высокими выходами, приводя к образованию продуктов **5a**, **6a** и **7a** соответственно. В исходном соединении **7** имеющийся кислый протон при атоме азота (pK_a 5.5) в процессе реакции не затрагивается [в ИК-спектре присутствует полоса поглощения с характеристической частотой $\nu_{NH} = 3450 \text{ см}^{-1}$ (в растворе CH_2Cl_2)], что можно объяснить большим сродством золота к сере по сравнению с азотом.

Мы изучили также аурирование бифункциональных соединений - дитиолов. Для этого нами

были синтезированы 1,2-димеркаптобензол (**8**) и 2,2'-димеркаптобифенил (**9**). Первый из них был получен по известной методике [13]. Методика получения второго дитиола была разработана нами:



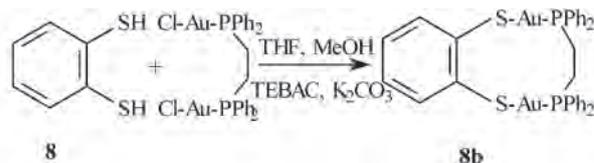
До сих пор существовало два метода получения 2,2'-димеркаптобиарилов. В одном из них – шестистадийном с общим выходом продукта 30% – исходили из *o*-аминобензолсульфо кислоты [14]. В другом методе – трехстадийном с общим выходом 26% – в качестве исходного соединения был взят 2,2'-дигидроксибиарил [15] (конкретной методики для 2,2'-димеркаптобифенила не описано).

В разработанном нами методе синтеза **9** суммарный выход продукта составляет 40%. Таким образом, мы сократили количество стадий и увеличили выход продукта, используя в качестве исходного соединения более дешевый реагент – бифенил. Взаимодействие серы с 2,2'-дилитийбифенилом приводит к сложной смеси серосодержащих соединений. Выделить из этой смеси дитиол **9** сложно. Поэтому мы окислили **9** до дисульфида **9b**, что дало возможность получить это соединение в индивидуальном состоянии.

Аурирование полученных дитиолов **8** и **9** происходит в течение 10 мин с высокими выходами, приводя к образованию комплексов **8a** и **9a** соответственно.

Даже если в реакции аурирования дитиолов исходные реагенты брались в соотношении 1:1, все равно получались дизамещенные продукты. Как и в случае **2-4**, не удалось остановиться на стадии образования моноаурированного продукта. По-видимому, это связано с наличием связи Au-Au в этих соединениях.

Для того чтобы узнать насколько сильно проявляется взаимодействие Au-Au, была проведена реакция **8** с комплексом $\text{dprpe}_2\text{AuCl}$ [$\text{dprpe} = 1,2\text{-бис(дифенилфосфино)этан}$]. Мы хотели определить, будет ли эта реакция проходить с образованием внутримолекулярного цикла, что подтвердило бы наличие сильной связи между атомами золота, или же молекулы провзаимодействуют по одному реакционному центру. В процессе реакции получилось циклическое соединение **8b**:



В аналогичной реакции с **9** образовалось соединение, которое из-за своей плохой растворимости не было нами изучено.

Также мы исследовали аурирование рубеановодородной кислоты (**10**), которая является S-N и N-N кислотой. Известно, что в растворе дитиооксамид существует в виде смеси тионной, тионтиольной и тиольной форм [16].

Предполагалось, что в результате реакции возникнет связь Au-S (в виду того, что золото имеет большее сродство к сере по сравнению с азотом), но в процессе реакции произошло расщепление молекулы дитиооксамид, и образовался бис(трифенилфосфинзолото)сульфид (**10a**).

В качестве слабой C-H кислоты с $pK_a = 25$ нами был выбран ацетилен (**11**).

Взаимодействие ацетилена с трифенилфосфинзолотохлоридом в зависимости от соотношения исходных реагентов может приводить как к моно- (**11a**), так и к дизамещенному (**11b**) продукту.

Строение **11b** установлено на основании сравнения ИК- и КР-спектров. В ИК-спектре не проявились полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям тройной связи, а в КР-спектре наблюдалась характеристическая частота $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2012 \text{ см}^{-1}$. Это согласуется с тем, что молекула симметрична, поскольку существует взаимный запрет проявления колебаний в ИК- и КР-спектрах.

В случае **11a** наоборот наблюдалась полоса поглощения, соответствующая колебаниям связи $\text{C}\equiv\text{C}$ в ИК-спектре. Строение этого продукта также было подтверждено ПМР-спектром.

В литературе [17] описано получение продуктов аурирования ацетиленов, но кроме частот в ИК-спектре для монозамещенного ацетиленов никаких характеристик не приводится (в том числе физических констант и данных элементного анализа).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Ввиду невысокой термической стабильности золотоорганических соединений, операции по их выделению проводились по возможности при охлаждении. Кристаллизацию проводили при $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Растворители перед использованием перегоняли и при необходимости абсолютировали согласно методикам, описанным в литературе [18]. Цианкусуный эфир (2), малодинитрил (3), ацетоксукуный эфир (4) и тиофенол (5) перегоняли в вакууме водоструйного насоса. *N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамин был перегнан над натрием. Рубеановодородная кислота (10), 2-меркаптобензимидазол (7) и 2-меркаптобензоксазол (6) были перекристаллизованы из этанола. 1,2-Димеркаптобензол (8) [13], хлорид метилтрифенилфосфония (1) [10], раствор *n*-бутиллития в гексане [19], трифенилфосфинзолотохлорид (12) [20,21], дихлоро[μ -[1,2-этандинилбисдифенилфосфино]-*P:P'*]дизолото [22], были синтезированы по описанным методикам. В реакциях аурирования окончание реакции определяли методом ТСХ на пластинках "Silufol" по исчезновению трифенилфосфинзолотохлорида.

Спектры ^1H ЯМР были измерены на спектрометре VARIAN VXR-400 при рабочей частоте 400 МГц. В качестве растворителя использовался CHCl_3 -*d* В качестве внутреннего стандарта использовался ТМС. ИК-спектры образцов в вазелиновом масле получены на спектрометре UR-20.

Хлорид (трифенилфосфинзолотометил)трифенилфосфония (1а)

К смеси 0.50 г (3.6 ммоль) K_2CO_3 , 0.25 г (0.5 ммоль) 12 и 0.03 г (0.13 ммоль) ТЕВАС прибавили раствор 0.16 г (0.5 ммоль) 1 в смеси 8 мл ТГФ и 4 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали в течение 15 мин, после чего раствор профильтровали, а растворитель отогнали в вакууме. Получили 0.34 г (89%) 1а в виде белого порошка, т. пл. 139-140 $^{\circ}\text{C}$. Лит. данные [23]: т. пл. 139-141 $^{\circ}\text{C}$. Найдено: С 57.97%, Н 4.22%. Вычислено для $\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{AuClP}_2$: С 57.64%, Н 4.18%. ^1H ЯМР (CHCl_3 -*d*) δ , м. д.: 3.27, д., 2H ($^2J(\text{PH})=12.9$ Гц); 7.5-7.7, м., 30H.

Бис(трифенилфосфинзолото)цианометоксикарбонилметан (2а)

К смеси 0.50 г (3.6 ммоль) карбоната калия, 0.25 г (0.5 ммоль) 12 и 0.03 г (0.13 ммоль) ТЕВАС прибавили раствор 0.12 г (1 ммоль) 2 в смеси 8 мл ТГФ и 4 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч, затем осадок отфильтровали, растворитель отогнали в вакууме. К маслообразному остатку прибавили эфир, что привело к его кристаллизации. Продукт растворили в хлористом метиле и осадили петролейным эфиром. Получили 0.23 г (91%) 2а, представляющего собой белый порошок, т. пл. 238-239 $^{\circ}\text{C}$. Найдено: С 47.29%, Н 3.27%, N 1.35%. Вычислено для $\text{C}_{40}\text{H}_{33}\text{Au}_2\text{NO}_2\text{P}_2$: С 47.31%, Н 3.28%, N 1.38%. ^1H ЯМР (CHCl_3 -*d*) δ , м. д.: 3.73, с., 3H; 7.45-7.64, м., 30H. ИК-спектр (cm^{-1}): 2177 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1665 ($\text{C}=\text{O}$).

Отношение 2а к этанолу в присутствии ТЭБАХ и карбоната калия

К раствору 0.2 г (197 ммоль) бис(трифенилфосфинзолото)цианометоксикарбонилметана в 10 мл ТГФ добавили 5 мл этанола, 0.03 г ТЕВАС и 0.5 г поташа. После перемешивания в течение 1 часа к смеси добавили еще 10 мл ТГФ. Раствор отфильтровали от осадка, а из фильтра растворитель отогнали в вакууме. Твердый остаток растворили в 5 мл хлористого метилена и осадили 10 мл метанола. Осадок отфильтровали. Получили 0.18 г (90%) трифенилфосфинзолотохлорида. т. пл. 242-243 $^{\circ}\text{C}$. Лит. данные [21]: т. пл. 243-244 $^{\circ}\text{C}$.

Взаимодействие 2а с гексафторфосфорной кислотой

К 0.15 г (0.148 ммоль) 2а в смеси 10 мл ТГФ и 5 мл этанола прибавили раствор 1.5 ммоль гексафторфосфорной кислоты в 2 мл эфира. После растворения осадка растворитель отогнали в вакууме наполовину и добавили 15 мл эфира. Образовавшийся осадок отфильтровали и пересосадили избытком эфира из минимального количества метанола. Получили 0.11 г (73%) продукта, т. пл. 265-266 $^{\circ}\text{C}$. Найдено: С 47.32%, Н 3.40%, N 1.37%. Вычислено для $\text{C}_{40}\text{H}_{33}\text{Au}_2\text{NO}_2\text{P}_2$: С 47.31%, Н 3.28%, N 1.38%. ^1H ЯМР (CHCl_3 -*d*) δ , м. д.: 3.96, с., 3H; 7.20-7.32, м., 45H. ИК-спектр (cm^{-1}): 1760 ($\text{C}=\text{O}$), 1240, 1750, 2275 ($\text{C}\equiv\text{C}$).

Бис(трифенилфосфинзолото)дицианометан (3а)

К смеси 0.50 г (3.6 ммоль) K_2CO_3 , 0.25 г (0.5 ммоль) 12 и 0.03 г (0.13 ммоль) ТЕВАС прибавили раствор 0.08 г (0.25 ммоль) 3 в смеси 8 мл ТГФ и 4 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали в течение 20 мин, при этом происходило образование осадка. Осадок отфильтровали, промыли

эфиром и растворили в 15 мл хлористого метилена. Раствор профильтровали и продукт осадили избытком петролейного эфира. Осадок отфильтровали и высушили в вакуум-эксикаторе. Получили 0.22 г (91%) бис(трифенилфосфинзолото) дицианометана, представляющего собой белый порошок, т. пл. 244-246 °С. Лит. Данные [12]: т. пл. 244-245 °С. Найдено: С 47.66%, Н3.13%, N 2.92%, Вычислено для $C_{39}H_{30}Au_2N_2P_2$: С 47.67%, Н 3.10%, N 2.89%. ИК-спектр (cm^{-1}): 2180 ($C\equiv N$).

Бис(трифенилфосфинзолото)ацетилэтоксикарбонилметан 4а

К смеси 0.50 г (3.6 ммоль) K_2CO_3 , 0.25 г (0.5 ммоль) трифенилфосфинзолотохлорида и 0.03 г (0.13 ммоль) ТЕВАС прибавили раствор 0.13 г (1 ммоль) **4** в смеси 8 мл ТГФ и 4 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали в течение 15 минут, затем раствор профильтровали, растворитель отогнали. К маслообразному остатку добавили эфир, что привело к его кристаллизации. Продукт растворили в хлористом метилена и осадили петролейным эфиром. Получили 0.24 г (92%) **4а**, представляющего собой белый порошок, т. пл. 251-252 °С. Найдено: С 47.61%, Н 3.48%. Вычислено для $C_{41}H_{36}Au_2O_3P_2$: С 47.69%, Н 3.51%. 1H ЯМР ($CHCl_3-d$) δ , м. д.: 1.42, т, 3Н ($^3J(HH)=7.4$ Гц); 2.44, с., 3Н; 2.75, к., 2Н ($^3J(HH)=7.2$); 7.67-7.74, м., 30Н. ИК-спектр (cm^{-1}): 1740 ($C=O$), 1660 (COO).

Тиофенолят трифенилфосфинзолота (5а)

К смеси 0.50 г (3.6 ммоль) K_2CO_3 , 0.25 г (0.5 ммоль) **12** и 0.03 г (0.13 ммоль) ТЕВАС прибавили раствор 0.06 г (0.5 ммоль) **5** в смеси 8 мл ТГФ и 4 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали в течение 10 мин. Добавили 2 мл петролейного эфира, раствор профильтровали. Растворитель отогнали в вакууме. Получили 0.29 г (92%) **5а** в виде белого порошка, т. пл. 147-148 °С. Лит. данные [21]: т. пл. 148 °С. Найдено: С 50.33%, Н 3.43%. Вычислено для $C_{24}H_{20}AuPS$. С 50.71%, Н 3.55%.

Аурирование бензоксазолтиола-2

К смеси 0.50 г (3.6 ммоль) K_2CO_3 , 0.25 г (0.5 ммоль) **12** и 0.03 г (0.13 ммоль) ТЕВАС прибавили раствор 0.08 г (0.5 ммоль) бензоксазолтиола-2 в 8 мл ТГФ и 4 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали в течение 10 мин. Добавили 2 мл петролейного эфира, раствор профильтровали и растворитель отогнали в вакууме. Получили 0.29 г (93%) 2-бензоксазолтиолята трифенилфосфинзолота в виде белого порошка, т. пл. 197-199 °С. Найдено: С 49.07%, Н 3.11%, N 2.26%. Вычис-

лено для $C_{25}H_{19}AuNOPS$: С 49.27%, Н 3.14%, N 2.30%. 1H ЯМР ($CHCl_3-d$) δ , м. д.: 7.43-7.65, м.

Аурирование бензимидазолтиола-2

К смеси 0.5 г (3.6 ммоль) K_2CO_3 , 0.25 г (0.5 ммоль) трифенилфосфинзолотохлорида и 0.03 г (0.13 ммоль) ТЕВАС прибавили раствор 0.08 г (0.5 ммоль) бензимидазолтиола-2 в 8 мл ТГФ и 4 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали в течение 10 мин. Добавили 2 мл петролейного эфира, раствор профильтровали и растворитель отогнали в вакууме. Получили 0.28 г (92%) 2-бензимидазолтиолята трифенилфосфинзолота в виде белого порошка, т. пл. 192-193 °С. Найдено: С 49.26%, Н 3.23%. N 4.45%. Вычислено для $C_{25}H_{20}AuN_2PS$: С 49.35%, Н 3.31%, N 4.60%. ИК-спектр (cm^{-1}). 3450 (N-H).

Аурирование 1,2-димеркаптобензола

К смеси 0.50 г (3.6 ммоль) K_2CO_3 , 0.25 г (0.5 ммоль) трифенилфосфинзолотохлорида и 0.03 г (0.13 ммоль) ТЕВАС прибавили раствор 0.04 г (0.25 ммоль) 1,2-димеркаптобензола в 8 мл ТГФ и 4 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали в течение 10 мин. Добавили 2 мл петролейного эфира, раствор профильтровали и растворитель отогнали в вакууме. Получили 0.24 г (91%) бис(трифенилфосфино)[μ -[(1,2-фенилендитио)-S,S']дизолота в виде белого порошка, т. пл. 230-232 °С. Лит. данные [24]: т. пл. 230-231 °С. Найдено: С 47.41%, Н 3.24%, P 5.68 %. Вычислено для $C_{42}H_{34}Au_2P_2S_2$: С 47.65%, Н 3.28%, P 5.85%.

Взаимодействие дихлоро[μ -[1,2-этандинилбисдифенилфосфин]-P:P']дизолота с 1,2-димеркаптобензолом

К смеси 0,50 г (3.6 ммоль) K_2CO_3 , 0.22 г (0.25 ммоль) дихлоро[μ -[1,2-этандинилбисдифенилфосфин]-P,P']дизолота и 0.03 г (0.13 ммоль) ТЕВАС прибавили раствор 0.04 г (0.25 ммоль) 1,2-димеркаптобензола в смеси 8 мл ТГФ и 4 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали в течение 40 мин. Добавили 25 мл хлористого метилена. Полученный раствор профильтровали. Растворитель отогнали в вакууме. Твердый остаток растворили в 45 мл хлористого метилена. Раствор промыли водой (2 раза по 5 мл) и высушили поташом. Растворитель отогнали в вакууме. Получили 0.21 г (92%) [μ -[1,4-этандинилбис[дифенилфосфин]-P:P']] [μ -[(1,2-фенилендитио)-S:S']дизолота в виде белого порошка, т. пл. 260-261 °С. Лит. данные [24]: т. пл. 260 °С. Найдено: С 41.01%, Н 3.03%. Вычислено для $C_{32}H_{28}Au_2P_2S_2$: С 41.21%, Н 3.03%.

Дибензо[b,d]дитиин

Дилитиевое производное бифенила было получено по методике [18]. К 30 мл 2 М раствора *n*-бутиллития (60 ммоль) в гексане прибавили 8.5 мл (13.5 г; 60 ммоль) *N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамин и затем 3.45 г (22.5 ммоль) бифенила. Реакционную смесь перемешивали в течение 3 ч при комнатной температуре. С образовавшегося осадка 2,2'-дилитийбифенила, окрашенного примесями в желтый цвет, декантировали красно-коричневый раствор, осадок промыли гексаном (3 порции по 35 мл). Полученную смесь охладили до 0 °С и медленно добавили 2.88 г порошкообразной серы. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 12 ч. Затем в вакууме водоструйного насоса отогнали растворитель и добавили при охлаждении до 0 °С 20 мл уксусной кислоты, 3.8 г (67.9 ммоль) цинковой пыли и 1 мл концентрированной соляной кислоты. Полученную смесь кипятили в течение 8 ч, после чего в вакууме отогнали примерно 10 мл растворителя. Остаток вылили в 150 мл 3 М соляной кислоты, раствор экстрагировали эфиром (3 порции по 150 мл). Эфирные вытяжки объединили, промыли двумя порциями по 50 мл 5 % соляной кислоты, 50 мл воды, высушили сульфатом натрия, растворитель отогнали в вакууме. К полученному коричневому маслу прилили раствор 5 г гидроксида калия в 20 мл воды, а затем - раствор 8 г гексацианоферрата (III) калия и 5 г гидроксида калия в 30 мл воды. Образовавшийся осадок дибензо[b,d]дитиина отфильтровали, промыли большим количеством воды и высушили в вакуум-эксикаторе над оксидом фосфора (V). Затем полученный коричневый порошок растворили в бензоле и профильтровали через слой окиси алюминия (II степень активности по Брокману) толщиной 10 см. Бензол отогнали в вакууме, а полученный продукт перекристаллизовали из уксусной кислоты. Получили 2.52 г (53%) дибензо[b,d]дитиина в виде желтых игольчатых кристаллов, т. пл. 113-114 °С. Лит. данные [14,15]: т. пл. 114 °С. Найдено: С 66.17%, Н 3.59%. Вычислено для C₁₂H₈S₂: С 66.63%, Н 3.73%. ¹Н ЯМР (CHCl₃-d) δ, м. д.: 7.63-7.80, м.

2,2'-Димеркаптобифенил

К раствору 1.28 г (0.01 моль) нафталина в 20 мл абсолютного тетрагидрофурана под аргоном добавили 0.12 г (5.2 ммоль) натрия. Смесь перемешивали в течение 1.5 ч. К полученному темно-зеленому раствору прибавили 0.56 г (2.6 ммоль) дибензо[b,d]дитиина. Реакционная смесь обесц-

ветилась в течение 5 мин. Тетрагидрофуран отогнали в вакууме, затем добавили 20 мл эфира и проэкстрагировали смесь водой (3 раза по 10 мл). Водные слои объединили, добавили до кислой реакции концентрированную соляную кислоту и раствор экстрагировали эфиром (3 порции по 10 мл). Эфирные вытяжки объединили, промыли водой (2 раза по 5 мл), высушили сульфатом натрия. После отгонки эфира получили 0.43 г (76 %) 2,2'-димеркаптобифенила, т. пл. 77-78 °С. Лит. данные [14,15]: т. пл. 78-79 °С. ¹Н ЯМР (CHCl₃-d) δ, м. д.: 7.65-7.82, м., 8H; 3.71, с., 2H.

Аурирование 2,2'-димеркаптобифенила

К смеси 0.50 г (3.6 ммоль) K₂CO₃, 0.25 г (0.5 ммоль) трифенилфосфинзолотохлорида и 0.03 г (0.13 ммоль) ТЕВАС прибавили раствор 0.05 г 2,2'-димеркаптобифенила в 8 мл ТГФ и 4 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали в течение 10 мин. Добавили 2 мл петролейного эфира, раствор профильтровали. Растворитель отогнали в вакууме. Получили 0.27 г (95%) бис(дифенилфосфино) [μ-[(2,2'-димеркаптобифенил)-S:S']дизолота, представляющего собой светло-желтый порошок, т. пл. 256-257 °С. Найдено: С 50.64%, Н 3.32%. Вычислено для C₄H₃₈Au₂P₂S₂: С 50.80%, Н 3.38%. ЯМР (CHCl₃-d) δ, м. д.: 7.40-7.63, м.

Взаимодействие рубеановодородной кислоты (дитиооксамида) с трифенилфосфинзолотохлоридом

К смеси 0.50 г (3.6 ммоль) K₂CO₃, 0.25 г (0.5 ммоль) трифенилфосфинзолотохлорида и 0.03 г (0.13 ммоль) ТЕВАС прибавили раствор 0.06 г (0.5 ммоль) рубеановодородной кислоты в смеси 8 мл ТГФ и 4 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин. При этом красная окраска раствора исчезла. Раствор профильтровали, растворитель отогнали в вакууме. Полученное вещество растворили в хлористом метиле и осадили его избытком эфира. Промыли небольшим количеством бензола, а затем спиртом и эфиром. Получили 0.23 г (95%) бис(трифенилфосфинзолото)сульфида в виде белого порошка, т. пл. 224-226 °С. Лит. данные [21]: т. пл. 225-226 °С. Найдено: С 45.14%, Н 3.19%, S 3.18%. Вычислено для C₃₆H₃₀Au₂P₂S: С 45.43%, Н 3.18%, S 3.37%.

Моноаурирование ацетилена

Ацетилен, полученный в результате гидролиза 0.5 г (7.81 ммоль) карбида кальция водой, пропускали последовательно через раствор хлорида железа(III), концентрированную серную кислоту, а затем смесь 15 мл тетрагидрофурана,

4 мл метанола 0.5 г (3.6 ммоль) K_2CO_3 , 0.25 г (0.5 ммоль) трифенилфосфинзолотохлорида и 0.03 г (0.13 ммоль) ТЕВАС. Реакционную смесь при этом перемешивали. Наблюдалось образование осадка. Осадок отфильтровали, промыли бензолом, затем добавили 20 мл хлористого метилена и раствор профильтровали, добавили избыток петролейного эфира. Осадок отфильтровали и высушили в вакуум-эксикаторе. Получили 0.22 г (92%) этинил(трифенилфосфин)золота в виде белого порошка, т. пл. 152-153 °С (разл.). Найдено: С 49.56%, Н 3.31%. Вычислено для $C_{20}H_{16}AuP$: С 49.60%, Н 3.33%. 1H ЯМР ($CHCl_3-d$) δ , м. д.: 7.23-7.45, м., 15H; 2.98, с., 1H. ИК-спектр (cm^{-1}): 3300 ($\equiv C-H$), 2140 ($C\equiv C$).

Диаурирование ацетилен

Ацетилен, полученный в результате гидролиза 0.1 г (1.6 ммоль) карбида кальция водой, пропускали последовательно через раствор хлорида железа(III), концентрированную серную кислоту, а затем 10 мл тетрагидрофурана. В раствор ацетилен в ТГФ добавили смесь 0.5 г (3.6 ммоль) K_2CO_3 , 0.03 г (0.13 ммоль) ТЕВАС, 4 мл метанола и небольшими порциями трифенилфосфинзолотохлорид до тех пор, пока он не перестал реагировать. Всего было израсходовано 0.25 г (0.5 ммоль) трифенилфосфинзолотохлорида. Реакционную смесь перемешивали в течение 15 мин, при этом происходило образование осадка. Осадок отфильтровали, промыли бензолом, затем добавили 20 мл хлористого метилена, раствор профильтровали и добавили избыток петролейного эфира. Осадок отфильтровали и высушили в вакуум-эксикаторе. Получили 0.23 г (96%) бис(трифенилфосфинзолото)ацетилен в виде белого порошка, т. пл. 224-226 °С (разл.). Найдено: С 48.30%, Н 3.19%. Вычислено для $C_{38}H_{30}Au_2P_2$: С 48.42%, Н 3.21%. КР-спектр (cm^{-1}): 2012 ($C\equiv C$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что С-Н и S-Н кислоты с pK_a в интервале от 6 до 25 аурируются трифенилфосфинзолотохлоридом в условиях межфазного катализа. Также предложен новый способ получения 2,2'-димеркаптобифенила с большим выходом и из более доступного исходного соединения по сравнению с уже существующими методиками.

Впервые получены и охарактеризованы моноаурированные бензоксазолтиол-2, бензимидазол-2, диаурированные 2,2'-димеркаптобифенил, ацетоуксусный эфир и метиловый эфир циануксусной кислоты. Показано, что аурирование

малодинитрила, циануксусного и ацетоуксусного эфиров, а также 2,2'-димеркаптобифенила и 1,2-димеркаптобензола приводит к образованию только дизамещенных продуктов.

Авторы выражают признательность Дядченко В.П., доценту Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, за советы в ходе работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перевалова Э.Г. Взаимодействие комплексных солей одновалентного золота с тиопроизводными ферроцена / Э.Г. Перевалова [и др.] // Изв. АН СССР, сер. хим. 1985. — № 8. — С. 1873-1876.
2. Несмеянов А.Н. Золотоорганические комплексы циклопентадиенилкарбонильных соединений марганца / А.Н. Несмеянов [и др.] // Изв. АН СССР, сер. хим. — 1974. — № 4. — С. 866-869.
3. Nesmeyanov A.N. A new type of organogold compounds / A.N. Nesmeyanov [et al.] // J. Organomet. Chem. — 1974. — Vol. 65. — P. 131-144.
4. Kuz'mina L.G. The structure of gold(I) cyclopentadiene complexes: X-ray diffraction studies of $(Ph_2C_5H_3)AuPPh_3$ pentane solvate / L.G. Kuz'mina [et al.] // Rus. J. Coord. Chem. 1997. — Vol. 23. — № 3. — P. 170-176.
5. Perevalova E.G. New organogold complexes: tetraphenylcyclopentadiene derivatives / E.G. Perevalova [et al.] // J. Organomet. Chem. — 1981. — Vol. 217. — P. 403-413.
6. Arnett E.M. Hydrogen bonding. VI. Dramatic difference between proton transfer and hydrogen bonding / E.M. Arnett // J. Am. Chem. Soc. — 1971. — Vol. 93. — P. 4052-4053.
7. Альберт А. Константы ионизации кислот и оснований / А. Альберт, Е. Сергент. — М.: Химия, 1964. — 180 с.
8. Rochester C.H. Steric hindrance and acidity. Part 3.— Enthalpies and entropies of ionization of phenols in methanol / C.H. Rochester, B. Rossall // J. Chem. Soc., Faraday Trans. — 1969. — Vol. 65. — P. 1004-1013.
9. Гордон А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. — М.: Мир, 1976. — 541 с.
10. Schmidbaur H. Some gold(I) complexes of phosphorus ylides and their effect in gold therapy with the adjuvans arthritis model / H. Schmidbaur [et al.] // Z. Naturforsch B. — 1978. — Vol. 33. — P. 1325-1329.
12. Smyslova E.I. Syntheses of organogold(1+) compounds by direct auration / E.I. Smyslova [и др.] // J. Organomet. Chem. — 1981. — Vol. 205. — № 3. — P. 269-279.

13. Figuly G.D. Directed ortho-lithiation of lithium thiophenolate. New methodology for the preparation of ortho-substituted thiophenols and related compounds / G.D. Figuly, C.K. Loop, J.C. Martin // *J. Am. Chem. Soc.* — 1989. — Vol. 111. — № 2. — P. 654–658.
14. Armarego W.L.F. Diaryl-2:2'-disulphonic acids and related compounds. Part I. The diphenyl and the ditolyl series / W.L.F. Armarego, E.E. Turner // *J. Chem. Soc.* — 1956. — P. 1665–1670.
15. Bandarage U.K. Conformational polymorphism and thermorearrangement of 2,2'-bis-O-(N,N-dimethylthiocarbamate)-1,1'-binaphthalene. A facile synthesis of 1,1'-binaphthalene-2,2'-dithiol / U.K. Bandarage [et al.] // *Tetrahedron.* — 1994. — Vol. 50. — P. 3463–3472.
16. Краткая химическая энциклопедия / ред. И.Л. Кнунянц. — М.: Советская энциклопедия, 1961. — Т. 4. — 555 с.
17. Cross R.J. Preparation and ligand-exchange reactions of phosphinegold ethynyl complexes / R.J. Cross, M.F. Davidson // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* — 1986. Vol. 2. — P. 411–414.
18. Беккер Х. Органикум / Х. Беккер, В. Бергер. — М.: Мир, 2008. — Т. 2. — 488 с.
19. Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий / ред. А.Н. Несмеянов, К.А. Коцешков. — М.: Наука, 1968. — 1192 с.
20. Карякин Ю.В. Чистые химические вещества / Ю.В.Карякин, И.И. Ангелов. — М.: Химия, 1974. — 408 с.
21. Kowala C. Coordination compounds of group IB metals. II. Some tertiary phosphine and phosphite complexes of gold(I) / C. Kowala, J.M. Swan // *Austr. J. Chem. Soc.* — 1966. — Vol. 19. — P. 547–554.
22. Chatt J. Reactions of tertiary diphosphines with nickel and nickel carbonyl / J. Chatt, F.A. Hart // *J. Chem. Soc.* — 1960. — P. 1378–1389.
23. Schmidbaur H. Synthese von Bis- μ -[dimethylarsoniumbis(methylido)]-digold(I) und Kristallstruktur von Bis- μ -[diethylphosphoniumbis(methylido)]-digold(I) / H. Schmidbaur [et al.] // *Chem. Ber.* — 1977. — B. 110. — P. 2236–2241.
24. Jones P.G. Dithiolates as bridging ligands in di- and trinuclear gold complexes. X-ray structures of [Au₂(3,4-S₂C₆H₃CH₃)(PPh₃)₂], [Au₂(1,3-S₂C₆H₄)(PPh₃)₂], [Au₃(3,4-S₂C₆H₃CH₃)(PPh₃)₃]ClO₄, and [Au(PPh₂Me)₂][Au(3,4-S₂C₆H₃CH₃)₂] / P.G. Jones [et al.] // *Inorg. Chem.* — 1994. — Vol. 33. — № 18. — P. 3932–3938.

ФГБОУ ВО «Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева»

Коноплев В. Е., к.х.н., доцент кафедры инженерной химии,

E-mail: vitalii-konoplev@rambler.ru

Тел.: 8(499)976-21-88

Тачаев Максим Владимирович, к.х.н., доцент кафедры инженерной химии

E-mail: tatchaev@mail.ru

Тел.: раб. 8(499)976-21-88

Russian Timiryazev State Agrarian University

Konoplev V. E., associate professor, Department of the Engineering Chemistry

E-mail: vitalii-konoplev@rambler.ru

Ph.: 8(499)976-21-88

Tatchaev M. V., associate professor, Department of the Engineering Chemistry

E-mail: tatchaev@mail.ru

Ph.: 8(499)976-21-88