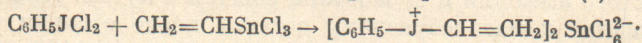


Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Т. П. ТОЛСТАЯ, Н. Ф. СОКОЛОВА,
В. Н. ВАРФОЛОМЕЕВА, А. В. ПЕТРАКОВ

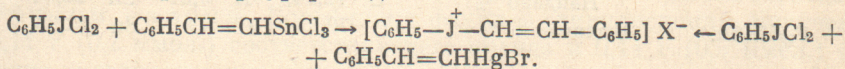
ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ ФЕНИЛ- ω -СТИРИЛИОДОНИЯ ЧЕРЕЗ СТИРИЛОЛОВООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Иодониевые соединения, содержащие непердельные радикалы, в отличие от диарилииодониевых солей, представлены соединениями всего нескольких типов. Впервые такого рода соединения — соли арил- α, β -дихлорвинилиодония — были получены в конце прошлого века Вильгеродгом ⁽¹⁾. Позже Тиле и Хаак ⁽²⁾ описали соли иодония с двумя непердельными радикалами — соли β -хлорвинил- α, β -дихлорвинилиодония. В настоящее время к ним добавились, прежде всего, довольно подробно изученные соли арил- β -хлорвинил- и ди- β -хлорвинилиодония, представляющие особый интерес в связи с тем, что они проявляют свойства квазикомплексных соединений ⁽³⁾, а также синтезированные несколько лет тому назад Беринджером соли, содержащие β -фенилэтинилфенилиодониевый и фенил- α -хлорстирилиодониевый катионы ⁽⁴⁾.

Нам недавно удалось получить простейшие представители непердельных иодониевых соединений — соли винилфенилиодония — при взаимодействии фенилиодидхлорида с винилтрихлорстаннаном ⁽⁵⁾.



В настоящей работе мы описываем аналогичный синтез винилога дифенилиодониевых соединений — солей фенил- ω -стирилиодония. Эти соли были получены нами арилированием фенилиодидхлорида ω -стирилтрихлорстаннаном или ω -стирилмеркурбромидом.



Реакция фенилиодидхлорида с ω -стирилтрихлорстаннаном проводилась в среде концентрированной соляной кислоты, аналогичная реакция с ω -стирилмеркурбромидом — в 3% соляной кислоте. В обоих случаях образованная вначале комплексная соль — двойная соль галогенида фенил- ω -стирилиодония с галогенидом олова или ртути — растворялась в воде и перешла в труднорастворимый иодид фенил- ω -стирилиодония. Выход последнего составляет 4—5% от теоретического. Такой низкий выход иодониевых солей объясняется, вероятно, тем, что фенилиодидхлорид в этой реакции выступает главным образом как хлорирующий агент. При обработке иодида фенил- ω -стирилиодония избытком борофторида триэтилоксония в нитрометане получен борофторид фенил- ω -стирилиодония. Обе иодониевые соли, в отличие от аналогичных солей винилфенилиодония, довольно устойчивы и не разлагаются при хранении на воздухе в течение нескольких дней. Строение описываемых солей подтверждается их реакциями. Так, иодид фенил- ω -стирилиодония легко реагирует с металлической ртутью в изопропиловом спирте с образованием смеси фенилмеркуриодида и ω -стирилмеркуриодида, примерно в равных количествах.

Нуклеофильные агенты (например, нитрит-анион) атакуют катион соли преимущественно с отрывом стирильного радикала. Так, при разложении борофторида фенил- ω -стирилиодония водным раствором нитрита натрия образуется ω -нитростирол. Другой возможный продукт реакции — нитробензол — в реакционной смеси обнаружить методом тонкослойной хроматографии на окиси алюминия не удалось. Наряду с нитростиролом в продуктах разложения иодониевой соли содержится смесь иодбензола и ω -иодсти-

рола со значительным преобладанием первого. Неописанный ранее ω -стирилтрихлорстаннын получен нами реакцией, обратной симметризации из тетра- ω -стирилолова, которое, в свою очередь, получено реакцией Гриньяра из ω -бромстирола в тетрагидрофуране.

Тетра- ω -стирилолово — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 199—199,5°, хорошо растворимое в бензоле, толуоле, хлороформе, ТГФ, хуже растворимое в этилацетате и CCl_4 , плохо растворимое в эфире.

ω -Стирилтрихлорстаннын представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 40—42°, прекрасно растворимое во всех обычных органических растворителях и крайне легко гидролизующееся. Оба соединения являются транс-изомерами. Спектр п.м.р.* тетра- ω -стирилолова (100 Мгц, CCl_4 , концентрация 10%, относительно циклогексана как внутреннего эталона) содержит сигнал протонов фенильного ядра ($\delta = 7,37$ м.д.)**, а также сигналы двух протонов при двойной связи (система АВ) с химическими сдвигами 7,35 и 7,12 м.д. Константа спин-спиновой связи $J_{AB} = 18,9$ гц, что характерно для транс-конфигурации.

В спектре п.м.р. ω -стирилтрихлорстаннына, измеренном в тех же условиях, наблюдается четкий синглет фенильных протонов при 7,37 м.д. и система АВ олефиновых протонов ($\delta_A = 7,22$ м.д., $\delta_B = 6,78$ м.д., $J_{AB} = 17,9$ гц).

Тетра- ω -стирилолово. К раствору бромистого ω -стирилмагния, полученному из 7,2 г (0,3 г-ат.) магния и 54,6 г (0,3 моля) ω -бромстирола в 900 мл абсолютного ТГФ, постепенно добавлен при охлаждении раствор 7,7 г (0,03 моля) хлорного олова в 2 мл абсолютного *n*-гексана. Реакционная смесь кипятилась в течение 53 час., затем разложена насыщенным раствором хлористого аммония и обработана обычным путем. При добавлении абсолютного эфира к маслообразному остатку после отгонки растворителей выделилось 10,9 г сырого тетра- ω -стирилолова с т. пл. 193—195°. После кристаллизации из этилацетата получено 9 г (59% от теоретического) тетра- ω -стирилолова с т. пл. 199—199,5°.

	Найдено %:	C 72,24;	H 5,31	Sn 22,54
$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Sn}$.	Вычислено %:	C 72,35;	H 5,31	Sn 22,35

ω -Стирилтрихлорстаннын. К 0,5 г (0,9 ммол.) тетра- ω -стирилолова добавлено в отсутствие влаги 0,7 г (2,7 ммол.) хлорного олова. Получено 1,2 г ω -стирилтрихлорстаннына с т. пл. 40—42°. На воздухе вещество крайне легко гидролизуеться.

	Найдено %:	C 29,99;	H 2,40
$\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_3\text{Sn}$.	Вычислено %:	C 29,27;	H 2,16

Иодид фенил- ω -стирилиодония. а) Смесь 1,3 г (6 ммол.) ω -стирилтрихлорстаннына, 1 г (4 ммол.) фенилиодидхлорида и 8 мл конц. соляной кислоты перемешивалась при 0° в течение 15—20 час. до отрицательной пробы на окислитель (с раствором КJ), затем обработана эфиром и смешана с насыщенным раствором иодистого калия. Выпавший иодид фенил- ω -стирилиодония промыт водой, ацетоном, абсолютным эфиром. Выход соли 0,12 г (5% от теоретического) т. разл. 106—108°. Это бледно-желтое кристаллическое вещество, плохо растворимое в воде и обычных органических растворителях.

	Найдено %:	C 38,56;	H 2,75
$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{J}_2$.	Вычислено %:	C 38,72;	H 2,76

* Спектры измерены на приборе JNM-4H-100.

** Химические сдвиги приведены к δ -шкале по соотношению $\delta_{\text{ТМС}} = \delta_{\text{C}_6\text{H}_{12}} + 1,42$ м.д.

б) Гетерогенная смесь 3,84 г (10 ммол.) ω -стирилмеркурбромид^{*}, 4,14 г (15 ммол) свежеприготовленного фенилиодидхлорида и 30 мл 3% соляной кислоты перемешивалась при 15—18° в течение 3 час. За это время осадок фенилиодидхлорида и ω -стирилмеркурбромид исчез. На дне колбы собралось тяжелое масло, смешанное с осадком соли иодония (загрязненной небольшим количеством непрореагировавшего стирилмеркурбромид). Отделенный от масла осадок соли переосажден из нитрометана абсолютным эфиром, растворен в ацетоне и обработан иодистым натрием. Так получено 0,16 г (4% от теоретического) иодида фенил- ω -стирилиодония с т. разл. 108—110°.

Борофторид фенил- ω -стирилиодония. Смесь 0,16 г (0,37 ммол.) иодида фенил- ω -стирилиодония, 1,5 мл нитрометана и 0,23 г (1,21 ммол.) борофторида триэтилоксония встряхивалась при комнатной температуре 5—7 мин. до полного растворения осадка и обработана избытком абсолютного эфира, к которому добавлено около 1 мл этанола. Выпавший борофторид фенил- ω -стирилиодония (0,09 г; 62% от теоретического) переосажден из спирта с добавкой активированного угля и из хлористого метилена абсолютным эфиром (т. разл. 98—99°).

	Найдено %:	C 42,68;	H 2,97
$C_{14}H_{12}BF_4J$.	Вычисленно %:	C 43,68;	H 3,07

Реакция иодида фенил- ω -стирилиодония с металлической ртутью. Смесь 0,26 г (0,6 ммол.) иодида фенил- ω -стирилиодония, 1 мл металлической ртути и 4 мл изопропилового спирта кипятилась до растворения соли. Выделившийся по охлаждении осадок ртутноорганических соединений (0,2 г) отфильтрован и симметризован смесью 5 мл 20% раствора едкого натра и раствора 0,5 г кристаллического хлористого олова в 2 мл воды. Симметризованный продукт анализировался методом тонкослойной хроматографии со свидетелями на окиси алюминия I степени активности в бензоле. На хроматограмме обнаружено два пятна с R_f 0,92 и 0,54 (свидетели: дифенилртуть R_f 0,94; ди- ω -стирилртуть R_f 0,56).

Реакция борофторида фенил- ω -стирилиодония с нитритом натрия. Борофторид фенил- ω -стирилиодония, полученный из 0,11 г (0,2 ммол.) соответствующего иодида и 0,11 г (0,5 ммол.) борофторида триэтилоксония, как описано выше, кипятился в течение 30 мин. с 10 мл 30% водного раствора нитрита натрия. Продукты реакции извлечены эфиром и анализировались методом тонкослойной хроматографии со свидетелями на окиси алюминия. На хроматограмме, полученной на окиси алюминия I степени активности в *n*-гексане, обнаружено два пятна с R_f 0,63 и 0,76 и пятно на старте (свидетели: иодбензол R_f 0,77; ω -иодстирол R_f 0,63). Хроматограмма, полученная на окиси алюминия V степени активности в системе CCl_4 : C_6H_6 (4 : 1), содержит одно пятно с R_f 0,69 (свидетель: ω -нитростирол R_f 0,68).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
9 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. Willgerodt, Ber., 28, 2410 (1895); C. Willgerodt, V. Howels, Ber., 33, 850 (1900); C. Willgerodt, E. Rampacher, Ber., 34, 3676 (1901); C. Willgerodt, K. Dammann, Ber., 34, 3687 (1901); C. Willgerodt, T. Umbach, Lieb. Ann., 327, 284 (1903); C. Willgerodt, A. Desaga, Ber., 37, 1309 (1904); C. Willgerodt, L. Brandt, J. prakt. Chem., 69, 446 (1904); C. Willgerodt, J. prakt. Chem., 71, 551 (1905). ² J. Thiele, H. Naak, Lieb. Ann., 369, 131 (1909). ³ Р. Х. Фрейдлина, Э. М. Брайнина, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1945, 647; Э. М. Брайнина, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 623; L. Colichman, P. Maffei, J. Am. Chem. Soc., 74, 2744 (1952); L. Colichman, J. Matschiner, J. Org. Chem., 18, 1124 (1953). ⁴ F. M. Beringer, S. A. Galton, J. Org. Chem., 30, 1930 (1965). ⁵ А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая, А. В. Петраков, ДАН, 197, № 6 (1971). ⁶ G. F. Wright, J. Org. Chem., 1, 457 (1936).

* Получен по методу (6).