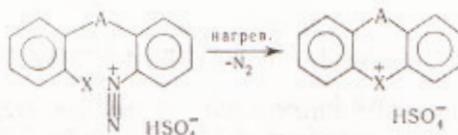


Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Т. П. ТОЛСТАЯ,
И. П. ЛИСИЧКИНА, Н. С. ОВЧАРОВА

**СОЛИ О-ФЕНИЛ-S-ОКСОФЕНОКСТИНИЯ И О-ФЕНИЛ-S,
S'-ДИОКСОФЕНОКСТИНИЯ**

В отличие от триалкилоксониевых солей Меервейна (1) и пирилиевых солей ароматические оксониевые соединения изучены сравнительно мало. При гетеролитическом разложении борофторида фенилдиазония в среде дифенилового эфира мы получили простейшие представители ароматических оксониевых соединений — соли трифенилоксония (2) и изучили их свойства (3). Аналогичным путем нами были синтезированы циклические оксониевые соединения, в которых оксониевый кислород служит звеном пятичленного гетероцикла — соли фенил-*o*, *o'*-дифенилоксония (4). Примером третичных арилдиалкилоксониевых соединений могут служить описанные Клагесом соли диметилфенилоксония (5).

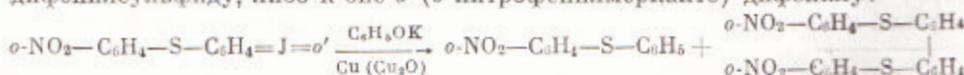
Несколько лет назад мы осуществили синтез новых гетероциклических систем, содержащих в цикле два гетероатома — атом серы и ониевый атом. В качестве последнего в этих соединениях выступает хлор (7), бром (6), под (7), а также аммониевый азот (8). Эти ониевые соединения образуются при нагревании кислых водных растворов сульфатов диазотированных орто-замещенных орто-аминодифенилсульфидов, -сульфоксидов и -сульфонов:



где A = S, SO, SO₂; X = Cl, Br, J, N(C₆H₅)₂.

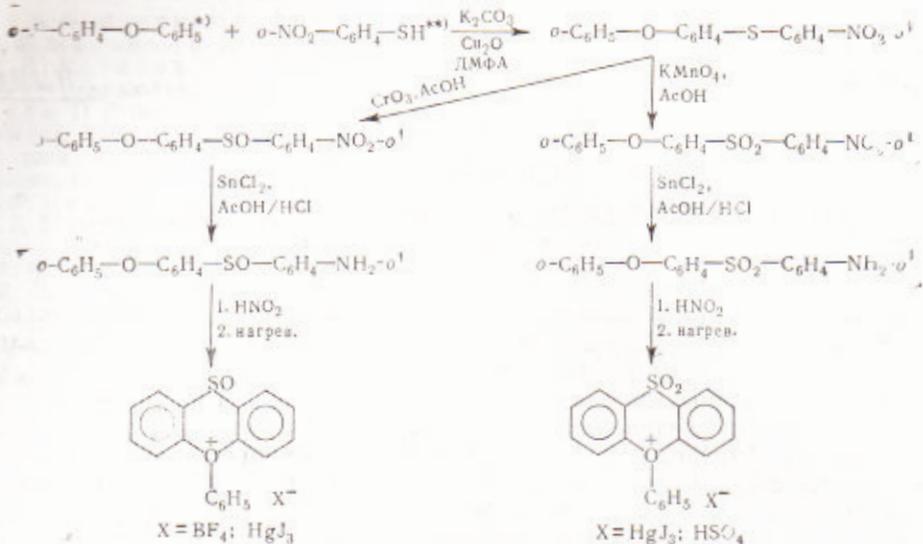
В настоящей работе мы описываем синтез аналогично построенных гетероциклических третичных оксониевых соединений — солей О-фенил-S-оксо- и О-фенил-S, S'-диоксофенокстиния. Эти соли были синтезированы нами в соответствии со схемой 1.

o'-Нитро-*o*-феноксидифенилсульфид, полученный ранее Марциано (9) конденсацией *o*-фенокситиофенола с *o*-хлорнитробензолом, мы получили, как видно из схемы, взаимодействием *o*-иоддифенилового эфира с *o*-нитрофенолом. Таким способом *o'*-нитро-*o'*-феноксидифенилсульфид получается с прекрасным выходом и выделяется сразу в достаточно чистом для дальнейшего использования состоянии. Здесь уместно отметить также, что попытки получить это соединение феноксированием *o'*-под-*o*-нитродифенилсульфида фенолятом калия по Ульману не привели к успеху. Во всех испытанных нами условиях реакция неизменно приводила либо к *o*-нитродифенилсульфиду, либо к бис-*o*-(*o*-нитрофенилмеркапто)-дифенилу:



o'-Нитро-*o*-феноксидифенилсульфид, в отличие от описанных нами ранее сравнительно легко окисляющихся *o'*-галоген-*o*-нитродифенилсульфидов (6, 7), при действии хромового ангидрида (взятого даже в 15-кратном избытке) окисляется лишь до стадии соответствующего сульфоксида.

Схема 1



o'-Нитро-*o*-феноксидифенилсульфон нам удалось получить с 70% выходом, используя в качестве окислителя перманганат калия ***.

Описанные в настоящей работе окисленные соли представляют собой устойчивые вещества с довольно высокими температурами разложения, правда, более низкими, чем температуры разложения соответствующих солей трифенилоксония и фенил-*o*, *o'*-дифенилоксония, плохо растворимые в воде, хорошо растворимые в нитрометане и ацетоне, нерастворимые в эфире и углеводородах. Следует заметить, что соли *o*-фенил-*S*-оксофенокстиния образуются с гораздо большим выходом, чем соли *o*-фенил-*S*, *S*-диоксофенокстиния (подобно аналогично построенным галогенониевым солям) (6, 7).

Строение катионов описанных в данной работе солей явствует из результатов реакции борофторида *o*-фенил-*S*-оксофенокстиния с нитритом натрия. В продуктах реакции, идентифицированных при помощи тонкослойной хроматографии (на окиси алюминия со свидетелями), обнаружены сульфоксид фенокстина и *o'*-нитро-*o*-феноксидифенилсульфоксид. Таким образом, взаимодействие катиона *o*-фенил-*S*-оксофенокстиния с нуклеофильными агентами протекает в обоих возможных направлениях — как с образованием фенокстинсульфоксида и нитробензола, так и с разрывом цикла, приводящим к образованию *o'*-нитро-*o*-феноксидифенилсульфоксида.

1. *o'*-Нитро-*o*-феноксидифенилсульфид. Смесь 3,9 г (13 ммол.) *o*-иоддифенилового эфира, 2,1 г (13 ммол.) *o*-нитротрифенола, 2 г (14 ммол.) поташа, 1 г (7 ммол.) красной закиси меди и 15 мл ДМФА кипятилась 5 час., затем вылита в 400 мл воды и продукт реакции извлечен эфиром. По удалении эфира получено 3,9 г (90% от теоретического) *o'*-нитро-*o*-феноксидифенилсульфида с т. пл. 64°. После кристаллизации из спирта т. пл. 69°. По (9) т. пл. 71—72° (из спирта).

2. *o'*-Нитро-*o*-феноксидифенилсульфоксид. К раствору 7,5 г (23 ммол.) *o'*-нитро-*o*-феноксидифенилсульфида в 100 мл ледяной уксусной кислоты при 80—90° добавлен по каплям раствор 4 г (40 ммол.)

* Получен следующим путем: *o*-хлорнитробензол → *o*-нитродифениловый эфир (10) → *o*-аминодифениловый эфир (11) → *o*-иоддифениловый эфир (12).

** Получен по схеме: *o*-хлорнитробензол → *o*,*o'*-динитродифенилдисульфид (13) → *o*-нитротрифенол (14).

*** Марциано (9) получил этот сульфоксид окислением соответствующего сульфида раствором 36% H₂O₂ в ледяной уксусной кислоте (выход не приведен).

CrO₃ в 4 мл воды, и смесь перемешивалась еще 4 часа при 80—90°. После обычной обработки выделено 6,4 г (80% от теоретического) *o'*-нитро-*o*-феноксидифенилсульфоксида. Т. пл. 134—135° (из смеси спирта, уксусной кислоты и воды (10 : 1 : 1)).

	Найдено %:	C 63,59; H 3,84
C ₁₃ H ₁₃ NO ₄ S	Вычислено %:	C 63,70; H 3,83

3. *o'*-Амино-*o*-феноксидифенилсульфоксид. Смесь 6 г (18 ммол.) *o'*-нитро-*o*-феноксидифенилсульфоксида с раствором 31,5 г (140 ммол.) SnCl₂·2H₂O в 70 мл ледяной уксусной кислоты, насыщенной сухим HCl, перемешивалась 3 часа при 55—60°. После обычной обработки (экстракция хлороформом) получено 4,7 г (80% от теоретического) *o'*-амино-*o*-феноксидифенилсульфоксид с т. пл. 117—118° (из спирта).

	Найдено %:	C 69,70; H 5,07; N 4,39
C ₁₃ H ₁₅ NO ₂ S	Вычислено %:	C 69,89; H 4,85; N 4,32

4. Сульфат *O*-фенил-*S*-оксофенокстиния. Раствор 0,8 г (3 ммол.) *o'*-амино-*o*-феноксидифенилсульфоксида в смеси 1,5 мл 98% уксусной кислоты и 15 мл 50% серной кислоты диазотирован при 0° раствором 0,3 г (4 ммол.) нитрата натрия. Через 20 мин, прозрачный диазораствор разбавлен в 3 раза водой, обработан 0,2 г мочевины и прибавлен по каплям к 40 мл кипящей 5% серной кислоты. Смесь кипятилась до полного разложения соли диазония. Полученный раствор сульфата *O*-фенил-*S*-оксофенокстиния профильтрован, упарен в вакууме до 30 мл и использован для получения других солей этого катиона.

5. Двойная соль иодида *O*-фенил-*S*-оксофенокстиния с иодной ртутью осаждена из 15 мл полученного в опыте 4 раствора сульфата при добавлении конц. раствора NaHgI₃ с выходом 0,56 г (50% от теоретического). После переосаждения из нитрометана абсолютным эфиром соль имеет т. разл. 114—115°.

	Найдено %:	C 24,66; H 1,47
C ₁₃ H ₁₃ HgI ₃ O ₂ S	Вычислено %:	C 24,71; H 1,50

6. Борофторид *O*-фенил-*S*-оксофенокстиния. 15 мл раствора сульфата, полученного в опыте 4, насыщено борофторидом аммония. Образовавшийся борофторид *O*-фенил-*S*-оксофенокстиния извлечен хлористым метиленом, из которого высажен затем абсолютным эфиром. Выход соли 0,15 г (30% от теоретического). Т. пл. 158—160° (после переосаждения из нитрометана абсолютным эфиром).

	Найдено %:	C 56,65; H 3,63
C ₁₃ H ₁₃ BF ₄ O ₂ S	Вычислено %:	C 56,86; H 3,41

7. Реакция борофторида *O*-фенил-*S*-оксофенокстиния с нитритом натрия. Раствор 0,19 г (5 ммол.) борофторида *O*-фенил-*S*-оксофенокстиния и 1 г (15 ммол.) нитрита натрия в 10 мл воды кипятился 1 час и по охлаждении обработан эфиром. Эфирный слой промыт 5% раствором КОН, водой, высушен хлористым кальцием и исследован методом тонкослойной хроматографии со свидетелями на окиси алюминия IV степени активности в хлороформе. На хроматограмме обнаружено два пятна с *R_f* 0,32 и *R_f* 0,49. (Свидетели: *o'*-нитро-*o*-феноксидифенилсульфоксид *R_f* 0,48; сульфоксид фенокстина *R_f* 0,32).

8. *o'*-Нитро-*o*-феноксидифенилсульфон. Смесь 3 г (9 ммол.) *o'*-нитро-*o*-феноксидифенилсульфида, 15 г (95 ммол.) KMnO₄ и 100 мл 98% уксусной кислоты нагревалась 2 часа на кипящей водяной бане, затем вылита в 300 мл концентрированного раствора сульфита натрия, и выпавший сульфен извлечен хлороформом. По удалении последнего получено 2,9 г *o'*-нитро-*o*-феноксидифенилсульфона с т. пл. 146—147°. После перекристаллизации из спирта т. пл. 152—155°. По лит. данным⁽⁹⁾ т. пл. 158,9° (из ацетона).

9. *o'*-Амино-*o*-феноксидифенилсульфон. Получен из 5 г (14 ммол.) *o'*-нитро-*o*-феноксидифенилсульфона и раствора 18 г (80 ммол.) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 40 мл ледяной уксусной кислоты, насыщенной сухим HCl , в условиях опыта 3 с выходом 3 г (66% от теоретического). Т. пл. 94—95° (из спирта). По лит. данным ⁽¹⁵⁾ т. пл. 101—102° (из спирта).

	Найдено	%:	C 66,03;	H 4,64
$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{S}$	Вычислено	%:	C 66,44;	H 4,64

10. Соли *O*-фенил-*S,S*-диоксофенокстиния. Раствор 1,4 г (4 ммол.) *o*-амино-*o*-феноксидифенилсульфона в смеси 3 мл 98% уксусной кислоты и 20 мл 50% H_2SO_4 диазотирован при 0° насыщенным раствором 0,35 г (5 ммол.) нитрита натрия. Через 30 мин. прозрачный диазораствор разделен пополам. Половина его обработана 0,5 г мочевины, после чего обе части раствора по отдельности прибавлены по каплям каждая к 10 мл кипящей 10% H_2SO_4 , и сернокислые растворы нагреты до полного разложения соли диазония. Из полученных растворов сульфата *O*-фенил-*S,S*-диоксофенокстиния, отфильтрованных от смолистых примесей, добавлением концентрированных растворов NaHgJ_3 (к порции раствора, обработанной мочевиной) и H_2PtCl_6 осаждены соответственно двойная соль иодида *O*-фенил-*S,S*-диоксофенокстиния с иодной ртутью и хлороплатинат.

Первая соль получена с выходом 0,05 г (2,6% от теоретического). Т. разл. 143—145° (после переосаждения из нитрометана абсолютным эфиром).

	Найдено	%:	C 23,83;	H 1,69
$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{HgJ}_3\text{O}_2\text{S}$	Вычислено	%:	C 23,64;	H 1,47

Хлороплатинат *O*-фенил-*S,S*-диоксофенокстиния получен с выходом 0,02 г (4,8% от теоретического). Т. разл. 171—173° (после переосаждения из нитрометана абсолютным эфиром).

	Найдено	%:	C 41,82;	H 2,91
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_6\text{O}_6\text{PtS}_2$	Вычислено	%:	C 42,08;	H 2,55

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

Поступило
19 I 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Meerwein, G. Hinz et al., J. prakt. Chem., 147, 257 (1937); H. Meerwein, E. Battenberg et al., J. prakt. Chem., 154, 83 (1939). ² А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая, ДАН, 117, 626 (1957). ³ А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая, Л. С. Исаева, А. В. Гриб, ДАН, 133, 602 (1960); А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая, А. В. Гриб, ДАН, 139, 114 (1961). ⁴ А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 647. ⁵ F. Klages, H. Meuresch, W. Sterrich, Lieb. Ann., 592, 81 (1955). ⁶ А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая и др., ДАН, 178, 860 (1968). ⁷ А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая, И. Н. Лисичкина, ДАН, 179, 604 (1968). ⁸ А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая и др., ДАН, 174, 856 (1967). ⁹ N. Marziano, A. Lo Vullo, Boll. Sedute Accad. Gioenia Sci. Nat. Catania, 6, № 238, 145 (1961); Chem. Abstr., 58, 7855a (1963). ¹⁰ Синтезы орг. препаратов, ИЛ, сборн. 2, 1949, стр. 370. ¹¹ E. E. Turner, A. V. Sherrard, J. Chem. Soc., 127, 544 (1925). ¹² M. S. Lesslie, E. E. Turner, J. Chem. Soc., 1932, 281. ¹³ Синтезы орг. препаратов, ИЛ, сборн. 1, 1949, стр. 200. ¹⁴ H. Lecher, K. Simon, Ber., 55, 2423 (1922). ¹⁵ F. Bottino, N. Marziano, Boll. Sedute Accad. Gioenia Sci. Nat. Catania, (4), 6, 441 (1962); Chem. Abstr., 59, 6291f (1963).