

УДК 542.91+547.544.128+547.569.2

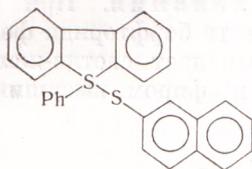
ХИМИЯ

О. А. ПТИЦЫНА, М. Е. ГУРСКИЙ, академик О. А. РЕУТОВ

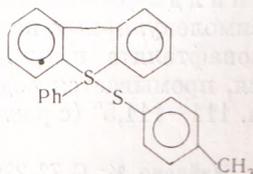
**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТИОАРИЛАТОВ  
ФЕНИЛДИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА И -СЕЛЕНОНА**

В литературе высказывались предположения относительно протекания реакций между солями триарилсульфония и -селенония с нуклеофильными реагентами через стадию образования промежуточных соединений (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Недавно одно из таких веществ (I) было нами впервые выделено и показано его участие в образовании конечных продуктов реакции — фенил-2-нафтилсульфида (<sup>3</sup>).

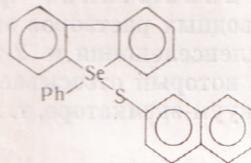
В настоящей работе предпринято спектрофотометрическое исследование строения вещества I и аналогичных ему соединений II и III, специально для этого синтезированных.



I — желтый



II — оранжевый



III — светло-желтый

Вещества I, II и III — окрашенные кристаллические соединения, сохраняющиеся некоторое время без разложения, но мало устойчивые в растворах и легко разлагающиеся под действием света. Они нерастворимы в эфире,  $CCl_4$ , углеводородах, умеренно растворимы в ацетоне, ТГФ, хлороформе и хлористом метиле, хорошо — в спирте. Указанные вещества разлагаются в растворах тем легче, чем менее полярна растворитель. Это обстоятельство сильно затрудняло исследование электронных спектров поглощения тиоарилатов триарилсульфония и -селенония. Тем не менее, при быстрой съемке спектров удалось получить воспроизводимые результаты, которые приведены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, в у.-ф. спектрах растворов I, II и III имеются определенные максимумы поглощения в виде широкой полосы или плеча, отсутствующие в спектрах исходных катионов и анионов, что указывает на их сильное взаимодействие в соединениях. В связи с тем, что разными авторами не-

Таблица 1

У.-ф. спектры соединений I, II и III в различных растворителях

Соединение	Растворитель	$\lambda_{\text{max}}$ , нм
I	Этанол	355
	Хлороформ	372
	Хлористый метилен	385
	Ацетон	395
	ТГФ	380—410 пл.
II	Хлороформ	385
	Ацетон	370—410 пл.
III	Хлороформ	370
	Хлористый метилен	360—390 пл.
	Ацетон	360—400 пл.

однократно предполагалось промежуточное образование четырехвалентных соединений серы (<sup>1, 2, 4</sup>), а также с тем, что известен ряд производных тиобензола (<sup>5, 6</sup>), в которых сера формально четырехвалентна\*, нельзя было исключить из рассмотрения ковалентное строение полученных нами соединений I, II и III. Однако маловероятно, что длинноволновая полоса поглощения тиоарилатов триарилсульфония и -селенония связана с поглощением четырехвалентных соединений. Известно, например, что в у.-ф. спектрах сходных ковалентных соединений сурьмы — Ph<sub>5</sub>Sh (<sup>7</sup>), PhSiOCH<sub>3</sub> и Ph<sub>5</sub>SbOH (<sup>8</sup>) проявляется только поглощение ароматических ядер. Кроме того, на положении максимума поглощения ковалентных соединений практически не должна сказываться природа растворителя. Напротив, максимум полосы соединения I сдвигается от 355 нм в спирте до 395 нм в ацетоне (табл. 1). Аналогичная закономерность наблюдается также для соединений II и III.

По нашему мнению, полученные в работе спектральные данные свидетельствуют в пользу того, что соединения I, II и III представляют собой комплексы с переносом заряда (к.п.з.). Действительно, у.-ф. спектры растворов тиоарилатов триарилсульфония и -селенония обнаруживают следующие черты, характерные для спектров переноса заряда. Во-первых, в длинноволновой области спектров появляется полоса, которой нет в спектрах исходных донора (аниона) и акцептора (катиона). Во-вторых, при уменьшении полярности растворителя интенсивность поглощения возрастает и происходит bathохромный сдвиг полосы переноса заряда (табл. 1).

2-Тионафтолят фенилдифениленселенония. При сливании водных растворов эквимолекулярных количеств борфторида фенилдифениленселенония и 2-тионафтолята натрия выпадает светло-желтый осадок, который отсасывается, промывается водой и эфиром, высушивается в вакуум-эксикаторе, т. пл. 111–111,5° (с разл.)

Найдено %: С 72,22; Н 4,45  
C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>S. Вычислено %: С 71,93; Н 4,31

Добавление борфтористоводородной кислоты к 2-тионафтоляту фенилдифениленселенония дает борфторид фенилдифениленселенония, т. пл. 230–231,5°.

*n*-Тиокрезолят фенилдифениленсульфония. а) К горячему насыщенному раствору борфторида фенилдифениленсульфония прибавляется водный раствор иодистого натрия. Выпавший осадок иодида сульфония отсасывается и перекристаллизовывается из спирта, т. пл. 256°.

Найдено %: J 32,55; S 8,45  
H<sub>18</sub>H<sub>18</sub>JS. Вычислено %: J 32,68; S 8,25

б) Эквимолекулярные количества окиси серебра и иодида фенилдифениленсульфония (по 1 ммол) встряхиваются в 20 мл воды в течение нескольких дней. К фильтрату добавляется раствор 1 ммол *n*-тиокрезолята натрия в воде. После потирания стенок сосуда стеклянной палочкой выпадает оранжевый осадок *n*-тиокрезолята фенилдифениленсульфония, который отфильтровывается, промывается водой, эфиром и сушится. Т. пл. 80–81° (с разл.). Выход 50% на иодид фенилдифениленсульфония.

Найдено %: S 15,88  
C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено %: S 16,67

\* Недавно методом п.м.р. спектроскопии и дейтерообменом показано (<sup>9</sup>), что С=2, 6 и 4 атомы в таких соединениях имеют сильный карбанионный характер.

Электронные спектры поглощения снимались при комнатной температуре на приборе «Сару-15».

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
1 II 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. W. Knapczyk, W. E. McSwen, J. Am. Chem. Soc., v. 91, 145 (1969). <sup>2</sup> G. H. Weigand, W. E. McSwen, J. Org. Chem., v. 33, 2671 (1968). <sup>3</sup> О. А. Птицына, М. Е. Гурский, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1660. <sup>4</sup> D. C. Owseley, G. K. Helkamp, M. F. Rettig, J. Am. Chem. Soc., v. 91, 5239 (1969). <sup>5</sup> M. Polk, M. Siskin, J. Am. Chem. Soc., v. 91, 1206 (1969). <sup>6</sup> G. Hortmann, R. L. Harris, J. Am. Chem. Soc., v. 92, 1803 (1970). <sup>7</sup> K. Shen, W. E. McSwen, A. Wolf, J. Am. Chem. Soc., v. 91, 1283 (1969). <sup>8</sup> G. O. Doak, G. G. Long, L. D. Freedman, J. Organomet. Chem., v. 12, 443 (1968).