

# Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

A. N. Nesmeyanov, T. P. Tolstaya, Triphenyloxonium salts, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1957, Volume 117, Number 4, 626–628

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you have read and agreed to these terms of use  
<http://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 191.254.132.71

August 3, 2024, 11:57:04



Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ и Т. П. ТОЛСТАЯ

### СОЛИ ТРИФЕНИЛОКСОНИЯ

Диазораспадом борофторидов арилдиазониев в среде бромбензола или хлорбензола нам удалось недавно впервые получить ряд диарилбромониевых и диарилхлорониевых солей<sup>(1)</sup>. В настоящей работе мы описываем приложение этого же метода для получения ранее неизвестных третичных ароматических оксониевых солей.

В противоположность триалкилоксониевым солям Меервейна<sup>(2)</sup> соли трифенилоксония представляют собой чрезвычайно прочные соединения с температурами разложения выше 150°. Все описанные в данной работе соли, кроме хлорида и бромида, плохо растворимы в воде. В отличие от солей Меервейна, а также от хлорониевых и бромониевых солей соли трифенилоксония очень вяло вступают в реакцию фенилирования. Так, хлорид, бромид, йодид и борофторид трифенилоксония ни в каких испытанных условиях не фенилируют металлическую ртуть, борофторид не реагирует с медью и таллием. Фенилирование таких анионов, как NO<sub>2</sub>' и N<sub>3</sub>', требует многочасового кипячения водных растворов. Его удается осуществить всего на 25—27%. Легче фенилируются соединения, содержащие атомы со свободными парами электронов. Пиридин, например, фенилируется по азоту с 90%-м выходом. Фенилирование диэтиламина происходит только в присутствии воды и проходит с выходом 60%.

#### Экспериментальная часть

1. Получение борофторида трифенилоксония. К 150 г дифенилоксида при 80—90° (температура бани) при энергичном перемешивании прибавлен в течение часа раствор 10,5 г борофторида фенилдиазония в 300 мл ацетона (который во время реакции непрерывно отгоняется). Для завершения реакции смесь нагревалась еще 30 мин., а по охлаждении обрабатывалась 4 раза 50%-м водным ацетоном (по 10 мл). Водно-ацетоновые вытяжки извлечены эфиром, и по отгонке последнего (и ацетона) в вакууме из раствора выделяется нерастворимый в воде борофторид трифенилоксония в количестве 0,38 г (2% от теоретического, считая на борофторид фенилдиазония). Соль очищена переосаждением из ацетона эфиром. Это бесцветные кристаллы с т. разл. 226°, хорошо растворимые в ацетоне, хуже в спиртах, нерастворимые в холодной воде и эфире.

C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> BF <sub>4</sub> O.	Найдено	%: С	64,61; 64,46;	Н	4,56; 4,65
	Вычислено	%: С	64,73;	Н	4,52

2. Другие соли трифенилоксония — см. табл. 1).  
Реакции фенилирования борофторидом трифенилоксония.

Реакция с нитритом натрия в водной среде. Раствор 1 г борофторида трифенилоксония и 2,5 г NaNO<sub>2</sub> в 30 мл воды кипятится в течение 25 час., после чего из реакции выделено 0,51 г непрореагировав-

Т а б л и ц а 1

Анион соли	Получена из:	Выход %	Т. разл., °С	Анализ				
				С. %	Н. %	галовд. %	Н, %	металл. %
Cl'*	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> O]Cl <sub>4</sub> и ацетона	63	193—194	67,68;**	5,90	11,60		
				67,75	5,90	11,66		
				67,60	6,00	11,09		
Br'***	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> O]BF <sub>4</sub> и NaBr	72	182—182,5	65,86;	4,78;	24,55;		
				65,88	4,68	24,20		
				66,09	4,62	24,42		
J'	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> O]BF <sub>4</sub> и NaJ	93	177—178	57,91;	4,03;	34,31;		
				57,99	4,03	34,07		
				57,78	4,03	33,92		
HgI <sub>3</sub> '	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> O]BF <sub>4</sub> и NaHgJ <sub>3</sub>	92	156—157	26,15;	1,97;			
				26,27	2,01			
				26,09	1,82			
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> B'	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> O]BF <sub>4</sub> и (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> BNa	100	~165	89,22;	6,17;			
				89,33	6,36			
				89,02	6,23			
PtCl <sub>6</sub> ''	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> O]BF <sub>4</sub> и H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	44	184—185	47,79;	3,17;			21,75;
				47,83	3,35			21,64
				47,92	3,35			21,63
Cr <sub>2</sub> O''	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> O]J и K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	42	~180 (темнеет)	61,66;	4,40;			14,78;
				61,56	4,44			14,62
				60,84	4,25			14,63
C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O'	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> O]BF <sub>4</sub> и C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	93	155—157	60,44;	3,63;			9,47;
				60,36	3,65			9,19
				60,63	3,60			8,84
JCl' <sub>4</sub>	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> O]J и Cl <sub>2</sub>	94	167—171	41,95	2,90	51,32		
				41,99	2,91	51,64		
				41,91	2,93	55,06		

\* Кристаллизуется с 2 молекулами воды.

\*\* Над чертой — найдено, под чертой — вычислено.

\*\*\* Кристаллизуется с 1,5 молекулами воды. Приведен анализ безводной соли.

шего борофторида трифенилоксония. Образовавшийся в результате реакции нитробензол не выделялся, а восстанавливался обычным образом (действием 1 г металлического олова в 3 мл конц. соляной кислоты) до анилина. Последний идентифицирован в виде бензолазо-β-нафтола, выход которого составляет 0,09 г (25% от теоретического, считая на вошедший в реакцию борофторид трифенилоксония), т. пл. 128—129° (128,5—129,5°<sup>(3)</sup>).

Реакция с азидом натрия в водной среде. Раствор 0,5 г борофторида трифенилоксония и 2 г NaN<sub>3</sub> в 30 мл воды кипятился в течение 14,5 час. Образовавшийся при этом фенилазид восстановлен натрием (0,5 г) в спирте (8 мл) до анилина. Последний диазотировался и сочетался с β-нафтолом. Выход бензолазо-β-нафтола 0,1 г (27% от теоретического, считая на борофторид трифенилоксония), т. пл. 128,5—129,5°.

Реакция с диэтиламино в водной среде. Смесь 0,25 г борофторида трифенилоксония, 15 мл диэтиламина и 6 мл воды кипятилась в течение 8,5 час. Образовавшийся диэтиланилин сочетался с *n*-нитрофенилдиазонием. Выход 4-нитро-4'-диэтиламиноазобензола 0,13 г (59% от теоретического, считая на борофторид трифенилоксония), т. пл. 149—150° (151°<sup>(4)</sup>).

Реакция с пиридином. Раствор 0,2 г борофторида трифенилоксония в 2 мл пиридина кипятился в течение 4 час. По охлаждении он раз-

бавлен абс. эфиром. Выход выделившегося при этом борофторида N-фенил-пиридиния составляет 0,13 г (89% от теоретического). Т. пл. 177,5—178,5°

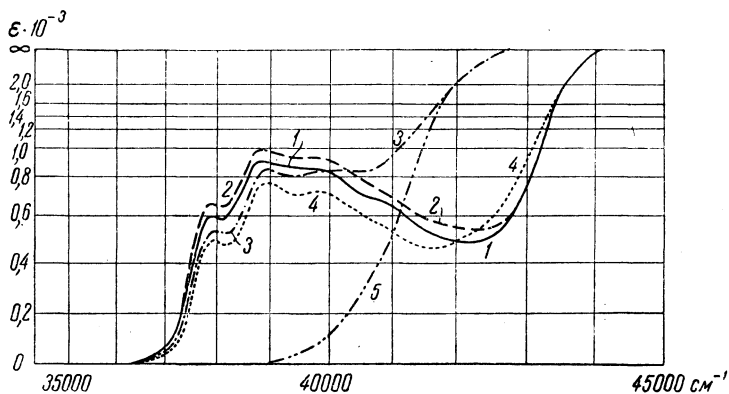


Рис. 1. Спектры поглощения солей трифенилоксония\*. 1—4 — соли трифенилоксония: 1 — хлорид, 2 — бромид, 3 — йодид, 4 — борофторид, 5 — йодистый натрий;  $c_M = 1 \cdot 10^{-3}$ ;  $d = 0,5$  см; растворитель — этанол

\* Спектры сняты в оптической лаборатории Института элементоорганических соединений на спектрофотометре ФП-1 конструкции В. И. Дианова-Клокова.

после перекристаллизации из спирта) (178—179°<sup>(6)</sup>). Фильтрат от  $[C_5H_5N^+C_6H_5]V^-F_4$  промыт несколько раз 5%-й соляной кислотой и высушен над  $CaCl_2$ . По испарении эфира осталось 0,05 г дифенилового эфира.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
16 VII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая, Л. С. Исаева, ДАН, **104**, 872 (1955).  
А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая, ДАН, **105**, 95 (1955); А. Н. Несмеянов, Н. В. Круглова, Р. Б. Материкова, Т. П. Толстая, Журн. общ. хим., **26**, 2211 (1956). <sup>2</sup> Н. Meergwein, G. Hinz et al., J. Prakt. Chem., **147**, 257 (1937); Н. Meergwein, E. Battenberg et al., J. Prakt. Chem., **154**, 83 (1939).  
<sup>3</sup> R. Möhlaу, E. Strohbach, Ber., **33**, 805, 806 (1900). <sup>4</sup> E. Bamberger, Ber., **28**, 843 (1895). <sup>5</sup> А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова, Изв. АН СССР, ОХН, **1945**, 617.