

Четвертичные соли 1-арилхинальдиния синтезированы по [6]. *n*-Нитрофенилдиазометиндигидрохинолины (см. табл. 1) получены сливанием горячих спиртовых растворов четвертичных солей с *n*-нитроантидиазотатом натрия. Сульфаты или перхлораты *n*-нитрофенилгидразонов 1-фенил-2-формилхинолинов (см. табл. 2) получены при добавлении хлорной или серной кислот к спиртовым растворам нитрофенилдиазометиндигидрохинолинов. Выпавшие осадки фильтровали и перекристаллизовывали. Относительные константы основности определяли спектрофотометрическим методом [7] спектрофотометром СФ-26 при концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ или $0,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, толщине кюветы 1 см с использованием фосфатных буферов, рН спирто-буферных растворов (1:1) определяли потенциометром рН-340 при температуре 18—20°. Настройку проводили по стандартным буферам. pK_a вычисляли по формуле

$$pK_a = pH + \frac{D_n - D_{\text{н}}}{D_{\text{ч}} - D_n},$$

где D_n , $D_{\text{н}}$, $D_{\text{ч}}$ — оптические плотности нейтральной, протонированной и частично протонированной формы соответственно. Вычисленные pK_a являются средними из 7 значений двух серий опытов. Доверительные интервалы величин pK_a вычисляли методом наименьших квадратов с надежностью $\alpha = 0,95$.

1. *Humphries J. E.* Kondensation an der activen Methylgruppe heterocyclischer Basen.— *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 374—376.
2. *Пилюгин Г. Т., Шинкоренко С. В.* Синтез моноазопроизводных солей *N*-арилхинальдиния.— *Журн. общ. химии*, 1959, 29, № 8, с. 2760—2763.
3. *Конденсация N*-арилпепидиниевых солей с *n*-нитрофенилантидиазотатом натрия / *О. М. Сташкевич, Г. Т. Пилюгин, С. В. Шинкоренко, В. В. Сташкевич.*— *Химия гетероцикл. соединений*, 1968, № 1, с. 152—156.
4. *Опанасенко Е. П., Шинкоренко С. В., Червенюк И. Г.* Определение относительных констант основности хинооксистирилов и азометинов.— *Журн. Всесоюз. хим. о-ва*, 1979, 24, № 2, с. 203—204.
5. *Оптические и кислотно-основные свойства некоторых хиноксирилов и азометинов / Е. П. Опанасенко, С. В. Шинкоренко, Д. М. Нагорняк, Г. Т. Пилюгин.*— *Журн. орг. химии*, 1980, 16, № 1, с. 195—197.
6. *Пилюгин Г. Т.* Исследование в области цианиновых красителей. Сообщение 4. Синтез *N*-*n*-толил-5,6-бензохинальдинийиодида и некоторые его превращения.— *Изв. АН СССР. Отд. хим. наук*, 1953, № 6, с. 1068—1073.
7. *Альберт А., Серженс Е.* Константы ионизации кислот и оснований.— *М.; Л.: Химия*, 1964.— 179 с.

Черновицкий
государственный университет

Поступила 9 июня 1981 г.
Вторично — 24 мая 1982 г.

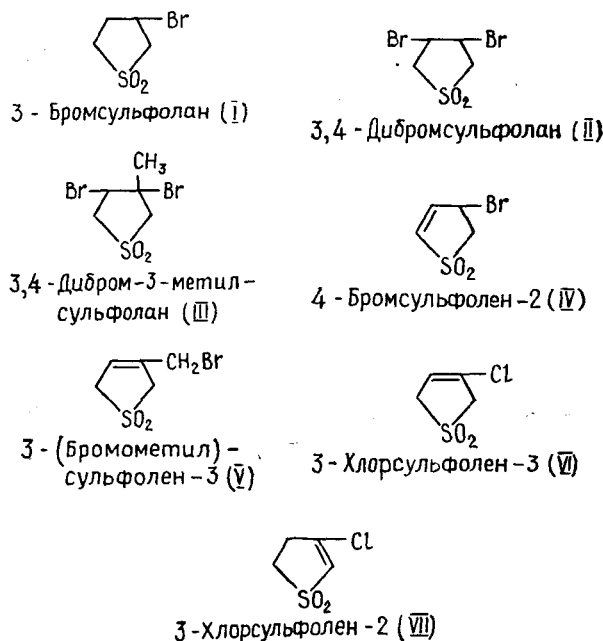
УДК 547.733.08.

РЕАКЦИЯ ГАЛОИДСУЛЬФОЛАНОВ И СУЛЬФОЛЕНОВ С ФТАЛИМИДОМ КАЛИЯ

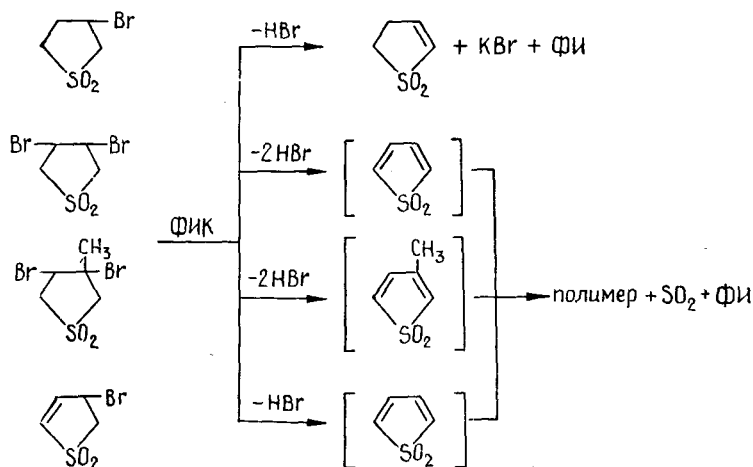
П. И. Пархоменко

С целью получения аминов сульфолана и сульфолена исследована реакция галоидсульфоланов и сульфоленов с фталимидом калия. Известно, что алкилгалогениды взаимодействуют с фталимидом калия, образуя *N*-алкилфталимидов, которые при гидролизе дают алкиламины [1]. В случае низкой реакционной способности галоидного алкила лучшие результаты получены при использовании таких растворителей, как ацетон, формамид, диметилформамид [2]. В методе Габриэля вместо галогенопроизводных с успехом могут использоваться эфиры *n*-толуолсульфокислоты [3].

В реакциях с фталнимидом калия нами исследованы следующие галондопроизводные сульфолана и сульфолена:



Реакция изучена в диметилформамиде (ДМФА), диметилсульфоксиде (ДМСО), диметиловом эфире этиленгликоля (ДМЭЭГ) и хлороформе при различном соотношении реагентов и различных температурах в широком временном интервале. Соединения I—IV взаимодействуют с фталнимидом калия (ФИК) с образованием бромистого калия, фталнимида (ФИ) и продуктов элиминирования бромистого водорода:



В реакции с 3-бромсульфоланом получен с количественным выходом сульфолен-2. При взаимодействии 3,4-дибромидов сульфолана и 4-бромсульфолена-2 происходит расщепление сульфоланового кольца с выделением SO₂ и образованием из неустойчивого тиофен-1,1-диоксида полимерного продукта аналогично [4].

В реакции 3-хлорсульфолена-3 замещение хлора отсутствовало, а под влиянием фталнимида калия происходила изомеризация двойной углерод-углеродной связи с третьего положения во второе и образовывалась смесь 3-хлорсульфолена-3 и 3-хлорсульфолена-2 так же, как и при

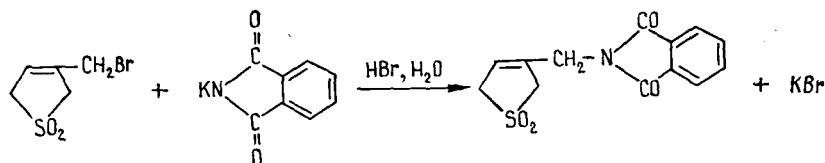
взаимодействии 3-хлорсульфолен-3 с метилатом натрия [5]:



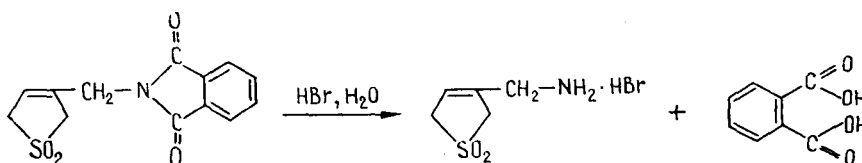
При взаимодействии 3-хлорсульфолен-2 с фталимидом калия получить продукт замещения хлора на фталимидный остаток тоже не удалось. Повышение температуры реакции до 160° приводит к образованию полимерного продукта. При 20—80° фталимид калия, аналогично алколюляту [5], вызывает изомеризацию 3-хлорсульфолен-2 в 3-хлорсульфолен-3:



Применение йодистого натрия в качестве катализатора в реакции хлорсульфоленов с фталимидом калия не привело к замещению хлора на фталимидный остаток. 3-(Бромометил)-сульфолен-3 взаимодействует с фталимидом калия с образованием продукта замещения атома брома на фталимидный остаток:



Фталимидное производное подвергали гидролизу по методу [2] бромистоводородной или соляной кислотой. Во всех случаях была выделена фталевая кислота с высоким выходом и наблюдалось сильное осмоление реакционной смеси. Только при гидролизе бромистоводородной кислотой после многократной очистки удалось получить бромгидрат 3-(аминометил)сульфолен-3 с низким выходом (5—10 %):



N-(3-Метилсульфолен-3)фталимид. К раствору 5 г (0,02 моля) 3-бромометилсульфолен-3 в 75 мл ДМФА прибавляли 4,7 г (0,025 моля) фталимида калия. Перемешивали 0,5 ч, осадок отделяли фильтрованием. Фильтрат разбавляли 300 мл воды. Осадок отделяли. Выход 77 % (5 г). Т. пл. 165—166° (с разл.).

Найдено, %: N 4,6; S 12,4. $C_{13}H_{11}NO_4S$. Вычислено, %: N 5,0; S 11,5.

Бромгидрат 3-(аминометил)-сульфолен-3. Смесь 16,22 г (0,06 моля) *N*-(3-метилсульфолен-3)фталимида, 100 мл 46 %-ной бромистоводородной кислоты и 100 мл уксусной кислоты кипятили 3 ч. Охлаждали, осадок фталевой кислоты отфильтровывали, фильтрат упаривали в вакууме водоструйного насоса. Остаток кристаллизовали несколько раз из изопропилового спирта. Получали 3,8 г (5 %) бромгидрата 3-(аминометил)-сульфолен-3. Т. пл. 194—195°.

Найдено, %: C 26,3; H 4,4; S 14,3. $C_5H_{10}BrO_2S$. Вычислено, %: C 26,3; H 4,4; S 14,0.

3-Хлорсульфолен-2. Смесь 15,3 г (0,1 моля) 3-хлорсульфолен-3, 22,2 г (0,12 моля) фталимида калия в 100 мл ДМФА нагревали 2 ч при 60—65°. Затем охлаждали до комнатной температуры, выливали в 500 мл H_2O и экстрагировали 4×50 мл $CHCl_3$. Хлороформ упаривали. Остаток перегоняли в вакууме. Получали 9,6 г 3-хлорсульфолен-2. Выход 42 %. Т. кип. 120—125°/1 мм, т. пл. 85—87°. В ИК-спектре имеются полосы поглощения при 1140 и 1325 cm^{-1} (SO_2 -группа) и при 1625 cm^{-1} ($C=C$ — связь во втором положении сульфоленового кольца).

3-Хлорсульфолен-3. Смесь 10 г (0,065 моля) 3-хлорсульфолен-2, 15 г (0,068 моля) фталимида калия в 100 мл ДМФА нагревали 2 ч при 60—65°, охлаждали до комнатной температуры, осадок отделяли, ДМФА отгоняли в вакууме. Остаток обрабатывали хлороформом и фильтровали. Хлороформ упаривали. Остаток кристаллизовали из воды. Получали 5,3 г кристаллического вещества. По данным ТСХ (Al_2O_3 II-й степени актив-

ности) он состоит из смеси 3-хлорсульфолена-3 и 3-хлорсульфолена-2 (R_f 3-хлорсульфолена-3 — 0,523, а хлорсульфолена-2 — 0,452, элюент — серный эфир, проявитель — пары йода). Хроматографированием 3,57 г смеси продуктов на колонке с окисью алюминия получали 1,15 г 3-хлорсульфолена-3. Т. пл. 100—101,5°.

Сульфолена-2. Смесь 5,3 г (0,026 моля) 3-бромсульфолена, 5 г (0,026 моля) фталимида калия в 60 мл ДМФА нагревали 10 ч при 95—100°. Осадок KBr (3 г) отделяли. ДМФА отгоняли в вакууме. Остаток экстрагировали водой, которую упаривали в вакууме. Остаток перегоняли. Получали 3 г сульфолена-2. Выход 95%. Т. кип. 110—115° / 1—1,5 мм, т. пл. 51—53°.

1. Gabriel S. Ueber eine Darstellungswiese primärer Amine aus den entsprechenden Halogenverbindungen.— Chem. Ber., 1887, 20, N 2, S. 2224—2236.
2. Sheehan J. C., Bolhofer W. A. An improved procedure for the condensation of potassium phthalimide with organic halides.— J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, N 6, p. 2786—2788.
3. Sakellarios E. J. Phthalimidsynthesen mit Hilfe von p-Toluolsulfosäure-estern.— Helv. chim. acta., 1946, 29, N 7, S. 1675—1684.
4. Bailey W. J., Cummings E. V. Cyclic diens. 3. The synthesis of thiophene 1-dioxide.— J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, N 7, p. 1932—1936.
5. Prochazka M., Horák V. Über Sulfolane. 3. Alkalisplaltung des Sulfolanringes.— Coll. Czech. Commun., 1959, 24, N 5, S. 1677—1681.

Отделение нефтехимии
Института физико-органической химии и углехимии
АН УССР

Поступила
15 января 1982 г.

УДК 547.539.132+547.625.9

ФТОРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ ЧЕТЫРЕХФТОРИСТОЙ СЕРОЙ В РАСТВОРЕ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА И БЕНЗОЛА

Л. А. Алексева, В. М. Белоус, М. О. Лозинский, В. П. Шендрик, Л. М. Ягупольский

Известно, что для успешного проведения реакций ароматических кислот с четырехфтористой серой требуются различные условия в зависимости от строения кислоты [1—3]. В частности, бензолкарбоновые кислоты с электронодонорными заместителями превращаются в соответствующие трифторметилпроизводные при фторировании SF_4 в растворе фтористого водорода [2]. Так из 3-оксибензойной кислоты был получен с выходом 67% 3-оксибензотрифторид, использующийся для синтеза биологически активных веществ и красителей [4]. Однако при проведении опытов с большим количеством исходных веществ наблюдается полное осмоление продуктов реакции, вследствие чего выделить целевой продукт не удается.

Для смягчения условий реакции мы использовали органические растворители, сохранив неизменным соотношение реагентов. В результате реакции в четыреххлористом углероде, ацетонитриле, эфире, бензотрифториде выход 3-оксибензотрифторида был таким же (менее 10%), как и в отсутствие растворителя. В бензоле и толуоле выход продукта резко увеличивался и достигал 70—75%. При этом осмоления не наблюдалось. Для получения 3-оксибензотрифторида в качестве растворителя лучше использовать бензол, чем толуол, так как последний труднее отделить перегонкой от продукта реакции. Поэтому более подробно нами исследована реакция 3-оксибензойной кислоты с четырехфтористой серой в растворе HF и бензола. Во всех опытах фторирование проводили во вращающемся автоклаве при температуре 20—25° в течение 12 ч (таблица). Изменяли только количество HF и бензола при неизменном соотношении 3-оксибензойной кислоты и SF_4 (1 и 1,5 г соответственно). Как следует из данных таблицы, лучший выход 3-оксибензотрифторида достигается при использовании исходной кислоты и бензола в соотношении 1:1,9. Дальнейшее увели-