

среды должно приводить к повышению окраски растворов тиазолопиримидинийоксидов. Причем, чем больше основное состояние молекулы будет приближаться к указанной выше структуре, тем более сильную сольватохромную они будут испытывать. Действительно, окраска соединения I, содержащего в положениях 5 и 7 электронодонорные заместители, стабилизирующие эту структуру, изменяется в более широких пределах, чем у соединений V и IX.

Таким образом, положение и форму полос поглощения растворов тиазоло[3,2-*a*]пиримидиний-3-оксидов можно закономерно изменять либо введением в положения 5, 7 их молекул заместителей различной электронной природы, либо, не изменяя химического строения исследуемых соединений, подбирать соответствующие растворители.

Моменты полос поглощения соединений I—X определены на основании их спектров поглощения, измеренных на спектрофотометре СФ-4А по методике [2]. Математическая обработка спектров по методу моментов осуществлена по программе [6]. Кривые поглощения промерены на 1,3—1,5 порядка по интенсивности. Численные значения в табл. 1 приведены с точностью, соответствующей глубине промеров спектров поглощения этих соединений. Используемые в работе растворители очищены по методикам [5, 7].

1. Мезоионные соединения с мостиковым атомом азота. 5. π -электронное строение производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидиний-3-оксида / Г. Г. Дядюша, Н. Н. Романов, А. Д. Качковский, А. И. Толмачев.—Химия гетероцикл. соединений, 1980, № 12, с. 1618—1623.
2. Дядюша Г. Г., Ищенко А. А. Применение метода моментов для изучения электронных спектров органических красителей.—Журн. прикл. спектроскопии, 1979, 30, № 6, с. 1037—1042.
3. Химическое строение и форма полос поглощения пирилоцианиновых красителей / А. А. Ищенко, Н. А. Деревянко, М. А. Кудинова и др.—Теорет. и эксперим. химия, 1977, 13, № 6, с. 828—831.
4. Райхарт Х. Растворители в органической химии.—Л.: Химия, 1973.—150 с.
5. Сольватохромия несимметричных пирило-4-цианинов и их гетероаналогов / Г. Г. Дядюша, А. А. Ищенко, Н. А. Деревянко и др.—Укр. хим. журн., 1980, 46, № 11, с. 1186—1193.
6. Дядюша Г. Г., Ищенко А. А. Математическая обработка электронных спектров по методу моментов.—В кн.: Сборник аннотаций программ для молекулярной спектроскопии. Новосибирск: Изд-во Новосибирского ИОХ СО АН СССР, 1977, с. 22—23.
7. Гордон А., Форд Р. Спутник химика.—М.: Мир, 1976.—541 с.

Институт органической химии
АН УССР, Киев

Поступила
17.08.82

УДК 547.539.1+547.22

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФЕНИЛХЛОРИДА С ХЛОРИДАМИ АРИЛРТУТИ

В. И. Попов, Н. В. Кондратенко, А. Хаас

Трифторметилсульфенилхлорид является удобным агентом для синтеза фторорганических соединений, содержащих трифторметилтиогруппу [1]. В тех случаях, когда в молекулах ароматических и гетероциклических соединений присутствуют группы или атомы, облегчающие атаку электрофила, введение трифторметилтиогруппы при помощи CF_3SCl протекает весьма селективно; такие реакции могут представлять определенную препаративную ценность [2]. При отсутствии активирующих заместителей в бензольном кольце действие CF_3SCl менее избирательно. В этом случае для синтеза ароматических трифторметилтиопроизводных более удобным является взаимодействие арилиодидов с CF_3SCu [3] или применение реакции ион-радикального перфторалкилирования [4]. Селективное введение трифторметилтиогруппы в ароматическое кольцо с помощью CF_3SCl иногда удается провести и при действии

этого агента на металлоорганические соединения — органические производные магния или лития [2].

В органическом синтезе все шире используются ртутноорганические реагенты. Высокая электрофильность таких агентов, как трифторацетат или трифторметилсульфонат ртути, позволяют ввести в бензольное кольцо до шести ртутьсодержащих заместителей. Последние легко обмениваются на атомы галогенов и различные функциональные группы [5]. В связи с этим интересно было изучить взаимодействие галогенидов арилртути с трифторметилсульфенилхлоридом.

Проведенное нами исследование взаимодействия CF_3SCl с хлоридом фенилртути в различных условиях показало, что эта реакция не идет однозначно. Одновременно с замещением атома ртути на CF_3S -группу происходит его замена на хлор, а также демеркурирование ртутноорганического соединения, приводящее к образованию бензола. Аналогично реагируют и хлориды арилртути, содержащие заместители в бензольном кольце:



Реакцию проводили в широком интервале температур. В качестве растворителей были использованы апротонные полярные растворители, диметилформамид, диметилсульфоксид, сульфолан и неполярный четыреххлористый углерод.

Взаимодействие ртутноорганических соединений с трифторметилсульфенилхлоридом при 80°

Соединение	Растворитель	Продукты реакции (выход, %)
C_6H_5HgCl	CCl_4	$C_6H_5SCF_3$ (7); C_6H_5Cl (4); C_6H_6 (3)
C_6H_5HgCl	ДМФА	$C_6H_5SCF_3$ (38); C_6H_5Cl (27); C_6H_6 (15)
C_6H_5HgCl	ДМСО	$C_6H_5SCF_3$ (36); C_6H_5Cl (24); C_6H_6 (14)
C_6H_5HgCl	Сульфолан	$C_6H_5SCF_3$ (62); C_6H_5Cl (36); C_6H_6 (9)
$C_6H_5HgOCOCH_3$	То же	$C_6H_5SCF_3$ (47); C_6H_5Cl (31); C_6H_6 (13)
$C_6H_5HgOCOCF_3$	» »	$C_6H_5SCF_3$ (49); C_6H_5Cl (37); C_6H_6 (17)
$n\text{-}CH_3C_6H_4HgCl$	» »	$n\text{-}CH_3C_6H_4SCF_3$ (12); $CH_3C_6H_4Cl$ (61); $CH_3C_6H_5$ (15)
$n\text{-}CH_3OC_6H_4HgCl$	» »	$n\text{-}CH_3OC_6H_4SCF_3$ (9); $CH_3OC_6H_4Cl$ (57); $CH_3OC_6H_5$ (12)
$n\text{-}O_2NC_6H_4HgCl$	» »	$n\text{-}O_2NC_6H_4SCF_3$ (53); $O_2NC_6H_4Cl$ (27); $C_6H_5NO_2$ (13)
$n\text{-}ClC_6H_4HgCl$	» »	$n\text{-}ClC_6H_4SCF_3$ (51); $C_6H_4Cl_2$ (31); C_6H_5Cl (11)

Вследствие плохой растворимости хлористой фенилртути в CCl_4 при реакции CF_3SCl с C_6H_5HgCl после 6 ч нагревания при 100° было регенерировано 89 % исходного ртутноорганического соединения. ГЖХ-анализ жидкой фазы показал наличие фенилтрифторметилсульфида в количестве 7 %, а также незначительное количество бензола и хлорбензола. Те же три продукта, однако с бóльшим выходом и в несколько других соотношениях, образуются при взаимодействии хлористой фенилртути с CF_3SCl в ДМФА, ДМСО и сульфолане (см. таблицу). Поскольку больше всего фенилтрифторметилсульфида образовывалось при проведении реакции в сульфолане, было исследовано влияние изменения реакционных условий на выход фенилтрифторметилсульфида в этом растворителе. Как видно из результатов ГЖХ-анализа смеси продуктов реакции (рис. 1 и 2), значительное взаимодействие хлорида фенилртути с CF_3SCl начинается при температуре свыше 50°. Максимальное количество $C_6H_5SCF_3$ (62 %) в реакционной смеси наблюдается при 80°. Содержание хлорбензола в исследуемой смеси в указанном интервале температур существенно не меняется, зато количество бензола резко возрастает с ростом температуры реакции.

Соотношение реагентов (рис. 2) также оказывает влияние на состав образовавшейся смеси. Полуторакратный избыток CF_3SCl приводит к уменьшению выхода фенилтрифторметилсульфида и увеличению выхода хлорбензола. Таким образом, подбор оптимальных условий позволяет получить реакционную смесь, с довольно высоким (до 62 %) содержанием фенилтрифторметилсульфида. Примерно такое же соотношение продуктов реакции получено и при взаимодействии CF_3SCl с ацетатом и трифторацетатом фенилртути (см. таблицу). Когда в реак-

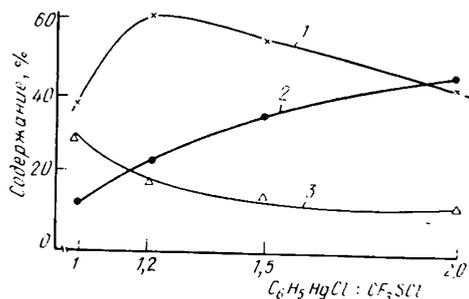
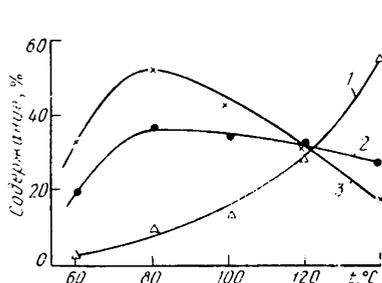


Рис. 1. Влияние температуры на содержание продуктов реакции в реакционной смеси при взаимодействии хлорида фенилртути с CF_3SCl в сульфолане: 1— C_6H_6 ; 2— $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$; 3— $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCF}_3$.

Рис. 2. Влияние соотношения реагентов на содержание продуктов реакции хлорида фенилртути с CF_3SCl при 80° в сульфолане: 1— $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCF}_3$; 2— $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$; 3— C_6H_6 .

цию с CF_3SCl вводятся арилртутигалогениды, содержащие электронодонорные заместители в бензольном кольце — метильную и метоксильную группы, выходы трифторметилтиопроизводных очень низки, но почти вдвое возрастает содержание хлорзамещенных продуктов. При действии трифторметилсульфенилхлорида на хлориды арилртути, содержащие электроноакцепторные группировки в бензольном кольце — хлорид *n*-нитро- или *n*-хлорфенилртути, выходы трифторметилтиопроизводных сравнимы с выходом фенилтрифторметилсульфида.

Взаимодействие хлорида фенилртути с трифторметилсульфенилхлоридом. К суспензии 0,005 моля хлорида фенилртути в 6 мл соответствующего растворителя, помещенной в толстостенную ампулу объемом 25 мл, снабженную тefлоновым винтовым затвором, конденсировали 0,006 моля трифторметилсульфенилхлорида. Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке 4 ч. По охлаждении реакционной смеси CF_3SCl отсасывали в вакууме водоструйного насоса, полученный раствор или суспензию выливали в воду и смесь продуктов реакции экстрагировали эфиром. Эфирный раствор промывали водой, сушили MgSO_4 . Эфир отгоняли, смесь продуктов перегоняли из ловушки в ловушку в вакууме 0,5 мм и анализировали при помощи ГЖХ. Аналогично исследовали взаимодействие трифторметилсульфенилхлорида с другими ртутноорганическими соединениями. Реагенты, растворители, продукты реакции и их выходы приведены в таблице.

1. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie.*—Weinheim: Verlag Chemie, 1973.—217 S.
2. *Haas A., Niemann U.* Preparation and reactions of perfluorohalogenoorganosulfonyl halides.—*Adv. Inorg. and Radiochem.*, 1976, 18, N 1, p. 143—196.
3. *Yagupolskii L. M., Kondratenko N. V., Sambur V. P.* A new method for the synthesis of aryl and heteroaryl trifluoromethyl sulfides.—*Synthesis*, 1975, N 11, p. 721—723.
4. *Бойко В. Н., Шулак Г. М., Ягупольский Л. М.* Реакция ион-радикального перфторалкилирования.—*Журн. орган. химии*, 1977, 13, № 5, с. 1057—1061.
5. *Макарова Л. Г., Несмеянов А. Н.* Методы элементоорганической химии. Ртуть.—М.: Наука, 1965.—438 с.

Институт органической химии АН УССР, Киев
Рурский университет, ФРГ

Поступила
30.11.82