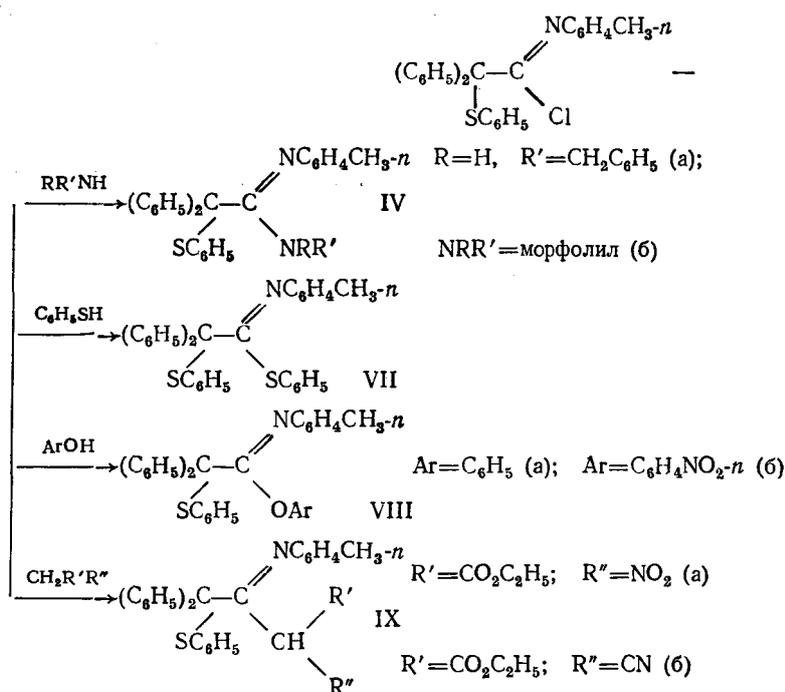




При сравнении наших данных со скоростями замещения хлора морфолином в обычных имидоилхлоридах  $C_6H_5C(Cl)=NC_6H_4CH_3-n$  (VI) [6] видно, что реакции нуклеофильного замещения у  $\alpha$ -арилтиоацетимидоилхлорида II идут медленнее, чем у III и VI; III > VI > II.

$\alpha$ -Арилтиоацетимидоилхлориды II благодаря легкости получения, устойчивости и малой гигроскопичности представляют собой ценные промежуточные продукты для синтеза труднодоступных типов соединений. В мягких условиях при 25° в среде тетрагидрофурана в присутствии триэтиламина, связывающего выделяющуюся HCl, они легко взаимодействуют с различными нуклеофильными реагентами, содержащими подвижный водород. Их реакции с первичными и вторичными аминами приводят к соответствующим амидинам IV а, б. При действии на имидоилхлориды, IIб тиофенола с высоким выходом получается тиоэфиртиоацетимидовой кислоты VII. Имидоилхлориды II гладко реагируют с фенолом и *n*-нитрофенолом и дают соответствующие ариловые эфиры VIIIа, б. При взаимодействии с СН-кислотами — этиловым эфиром нитроуксусной и циануксусной кислоты — образуются азометины типа IXа, б.



В ИК-спектрах этих соединений сохраняется полоса C=N-колебаний. Полученные соединения могут представить интерес для синтеза новых физиологически активных веществ [7]. ИК-спектры были сняты в растворе  $CCl_4$  при 25° на спектрометре UR-20. Растворители очищали и сушили по стандартным методикам [8]. Дифенилкетен-N(*n*-толил)имин синтезировали по [9], аренсульфенхлориды — по [10].

**Присоединение аренсульфенхлоридов к кетенимину.** В кинетических опытах концентрации исходных веществ составляли 0,07—0,7 моль/л. Их растворы готовили в сухой атмосфере и смешивали в термостатируемой кювете (30°), после чего спектрофотометрически на приборе СФ-4А следили за падением концентрации кетенимина ( $\lambda_{\text{макс}}=360$  нм,  $\lg \epsilon=3,11$ ) и аренсульфенхлорида (Iа:  $\lambda_{\text{макс}}=387$  нм,  $\lg \epsilon=2,65$ ; Iб:  $\lambda_{\text{макс}}=391$  нм,  $\lg \epsilon=2,53$ ; Iв:  $\lambda_{\text{макс}}=400$  нм,  $\lg \epsilon=2,62$ ). Экстинкции приводятся для бензольного раствора. В случае перекрытия кривых концентрации рассчитывали по формуле [11]. Аренсульфенхлориды перегоняли непосредственно перед опытом.

**Реакция имидоилхлоридов II и III с морфолином.** Скорость реакции определяли гравиметрически по солянокислому морфолину. Опы-

ты проводили в среде абсолютного тетрагидрофурана в сухой камере (25°) следующим образом: смешивали растворы имидоилхлорида и морфолина так, что их концентрации составляли 0,1 и 0,35 моль/л соответственно. Через определенное время выпавший осадок солянокислого морфолина быстро переносили на предварительно взвешенный фильтр, промывали бензолом и сушили до постоянного веса. Если в опытах с высокими начальными концентрациями реагентов появлялась опасность захвата этим осадком образующегося амида, то производили контрольные измерения: растворяли осадок в воде и определяли концентрацию Cl-иона титрованием раствором азотнокислой ртути с дифенилкарбазоном в качестве индикатора.

Выходы, константы и данные элементного анализа соединений IV—IX

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С, (растворитель для кристаллизации)	Найдено S, %	Брутто-формула	Вычислено S, %	ИК-спектр, см <sup>-1</sup>
IVa	86	129, спирт	6,36	C <sub>34</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> S	6,43	1616
IVb	86	147, спирт	6,53	C <sub>31</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> OS	6,69	1630
V	84	130, спирт	7,48 *	C <sub>25</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O	7,56 *	1627
VII	65	153, спирт	12,86	C <sub>33</sub> H <sub>27</sub> NS <sub>2</sub>	12,78	1627
VIIIa	62	117, спирт	6,59	C <sub>33</sub> H <sub>27</sub> NOS	6,60	1630
VIIIb	100	70, гексан	5,85	C <sub>33</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	6,20	1678
IXa	100	Масло	5,85	C <sub>31</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	6,11	—
IXb	100	Масло	5,80	C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	6,35	1685

\* Азот.

Соединения IV, V, VII—IX получены по следующей методике: к раствору имидоилхлорида 11б в 5 мл сухого тетрагидрофурана прибавляли эквимолекулярные количества соответствующего реагента и триэтиламина (для связывания образующейся в процессе реакции HCl) в 5 мл тетрагидрофурана при 25°. В случае реакции с бензиламином и морфолином вместо триэтиламина брали соответственно указанные амины. Через 48 ч отфильтровывали солянокислый триэтиламин бензиламин, морфолин, растворитель удаляли в вакууме и остаток перекристаллизовывали (таблица).

1. Миронова Д. Ф., Логинова Н. А., Кеминь М. Д. Реакция кетениминов с аренсульфенхлоридами.— Журн. орган. химии, 1980, 16, № 4, с. 893—894.
2. Механизм присоединения сульфенгалогенидов к олефинам и свойства стабильных ионов эписульфония. Роль ковалентных интермедиатов и ионных пар для разных условий проведения реакций / Н. С. Зефилов, В. А. Смит, И. В. Бодриков, М. З. Кример.— ДАН СССР, 1978, 240, № 4, с. 858—861.
3. Присоединение сульфенхлоридов к непредельным соединениям / Л. П. Растейкене и др.— Успехи химии, 1977, 46, вып. № 6, с. 1041—1073.
4. Ugi I., Beck F., Fetzer U. Hydrolyse von carbonsäure—imidchloriden.— Chem. Ber., 1962, 95, N 1, S. 126—135.
5. Stevens C. L., Munk M. E. Nitrogen analogs of ketenes. 4. Reactiones with carboxylic acids.— J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, N 15, p. 4065—4069.
6. Rappoport Z., Ta-Shma R. Nucleophilic attacks on carbon—nitrogen double bonds. Pt 1. Substitution of diarylimidoyl chlorides with amines in benzene.— Tetrahedron Lett. 1971, N 41, p. 3813—3816.
7. Антимикробные и рострегулирующие свойства новых производных α-арилтиодифенил-имидоуксусной кислоты / Т. И. Черепенко, В. П. Борисенко, Д. Ф. Миронова, Н. А. Логинова.— Физиологически активные вещества, 1982, вып. 14, с. 57—60.
8. Органические растворители / А. Вайсбергер и др.— М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
9. Stevens C. L., Singhal G. H. Nitrogen analogs of ketenes. 4. Dehydration of amides.— J. Org. Chem., 1964, 29, N 1, p. 34—37.
10. Phenylschwefelchlorid (II) / Н. Lecher, F. Holschneider, K. Köberle et al.— Chem. Ber., 1925, 58, S. 409—416.
11. Гиллем А., Штерн Е. Электронные спектры поглощения органических соединений.— М.: Изд-во иностр. лит., 1957.— 386 с.

Институт органической химии  
АН УССР

Поступила  
13 апреля 1982 г.