

Дифенилкетен-¹⁵N-(n-толил)имин. К раствору 1,75 г (0,006 моля) ¹⁵N-(n-толил)дифенилацетамида в 50 мл сухого пиридина при перемешивании прибавляли смесь 10 г Al₂O₃ (высушенного при 100° в течение 48 ч) с 5 г P₂O₅, кипятили 7 ч. После охлаждения пиридиновый раствор сливали, оставшийся осадок промывали пиридином (3×20). Из полученного раствора отгоняли пиридин (в вакууме, при нагревании до 50°). Из остатка n-гексаном экстрагировали кетенимин. Гексановый раствор пропускали через слой Al₂O₃ и упаривали гексан в вакууме без нагревания до начала кристаллизации кетенимина. Выход 0,87 г (54 %); т. пл. 82—83°.

Аддукты IV а—г, VI. А. В условиях, исключающих попадание влаги, выдерживали раствор 0,5 г (0,004 моля) N,N-диметилхлормстилениминийхлорида в 10 мл хлороформа. На другой день хлороформ удаляли в вакууме без нагревания, а к остатку (красно-коричневое масло) прибавляли 5 мл тетрагидрофурана и закристаллизовавшийся аддукт отфильтровывали. Аддукты гигроскопичны (табл. 1).

Б. К раствору 1 г кетенимина I а в 10 мл диоксана прибавляли эквимолекулярное количество N,N-диметилхлормстилениминийхлорида. Полученную суспензию встряхивали примерно две недели до исчезновения окраски кетенимина. Диоксан упаривали в вакууме, а остаток обрабатывали так же, как и в случае А.

N-(n-R-фенил)-N-(α-хлорвинил-β,β-дифенил)формамиды VII а—г. Растворяли 0,005 моля (2 г) аддукта IV а—г в 7 мл воды (25°). Через 5—10 мин из прозрачного раствора начинал выпадать белый кристаллический продукт гидролиза. Через сутки осадок отфильтровывали, промывали водой до исчезновения ионов хлора, перекристаллизовывали из спирта (табл. 2).

Фильтрат упаривали примерно до объема 5 мл. К полученному раствору прибавляли 2 мл 10 %-ного раствора NaOH и 0,9 г n-толуолсульфохлорида. После встряхивания в течение 10 мин осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из спирта и по смешанной т. пл. идентифицировали его, как N,N-диметиламид n-толуолсульфокислоты, т. пл. 81—82°, что совпадает с литературными данными [12].

1. Eilingsfeld H., Seefelder M., Weidinger H. Synthesen mit Amidchloriden. 1. Reaktionen an der funktionellen Gruppe N,N-disubstituierter carbon-säureamidchloride.—Chem. Ber., 1963, N 10, S. 2671—2690.
2. Kantlehner W. Chloromethyleniminium salts (Amid Halides).—In: Iminium salts in organic chemistry / Ed. H. Böhme, H. G. Viehe. New York; London etc.: Wiley, 1979, part 2, p. 65—141.
3. Hooz J., Bridson J. N. Method for the Regiospecific Synthesis of Mannich Bases. Reaction of Enol Borinates with Dimethyl(methylene)ammonium Iodide.—J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, N 2, p. 602—603.
4. The α,β-addition of amidchlorides to various unsaturated bonds and the chemistry of the adducts / Y. Ito, S. Katsuragawa, M. Okano, R. Oda.—Tetrahedron, 1967, 23, N 5, p. 2159—2167.
5. Миронова Д. Ф., Выхрестюк Н. И., Кухарь В. П. Присоединение по C=N связи кетениминов. Взаимодействие дифенилкетен-N-(n-толил)имина с N,N-диметилдихлормстилениминийхлоридом.—Журн. орган. химии, 1984, 20, № 2, с. 272—276.
6. Stevens C. L., Singhal G. H. Nitrogen analogs of ketenes. 4. Dehydration of amides.—J. Org. Chem., 1964, 29, N 1, p. 34—37.
7. Singhal G. H., Smith H. Q. A novel method for the preparation of ketenes and ketenimines.—J. Chem. and Eng. Data, 1969, 14, N 3, p. 408—410.
8. Органические растворители / А. Вайсберг, Э. Проскауэр и др.—М.: Изд-во иностран. лит., 1958.—435 с.
9. Синтезы органических препаратов; В 17-ти т. / Под ред. Б. А. Казанского.—М.: ГОНТИ НКТП, 1938.—Т. 4. 482 с.
10. Общий практикум по органической химии / Под ред. А. Н. Коста.—М.: Мир, 1965.—410 с.
11. Stevens C. L., French J. C. Nitrogen analogs of ketenes. A new method of preparation.—J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, N 3, p. 657—660.
12. Словарь органических соединений: В 3-х т. / Под ред. И. Хейльброна, Г. М. Бэнбери.—М.: Изд-во иностран. лит., 1949.—Т. 3. 977 с.

Ин-т орган. химии АН УССР, Киев

Поступила 05.07.84

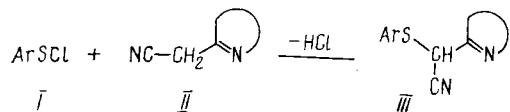
УДК 542.953.5:547.83

α-АРИЛТИОАЗАГЕТАРИЛАЦЕТОНИТРИЛЫ

Ю. М. Воловенко, Т. Г. Илькун

Замещенные сульфенилхлориды реагируют с соединениями, содержащими активные метиленовые группы [1, 2]. В данной работе изучено взаимодействие арилсульфенилхлоридов (I) с 2-цианометилазагетероцик-

лами (II). 2-Цианометилпиридин (IIа), 2-цианометилхинолин (IIб), 6-цианометилфенантридин (IIв), 2-цианометилбензимидазол (IIг), 1-метил-2-цианометилбензимидазол (IIд) реагируют с арилсульфенилхлоридами в присутствии триэтиламина (метод А) с образованием *α*-арилтио-азагетарилацетонитрилов (IIIа—д):



По этому методу выходы соединений IIIг, IIIд не превышают 50 %. При проведении реакции в ледяной уксусной кислоте (метод Б) выходы повышаются до 80 %. Полученные продукты могут существовать в нескольких таутомерных формах. Спектральные данные свидетельствуют, что преобладает енаминная форма:

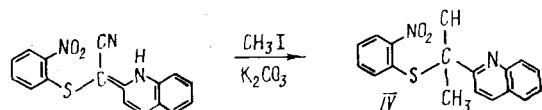


В ИК-спектрах соединений IIIа—д полосы поглощения при 2170—2160 см⁻¹ относятся к сопряженной нитрильной группе [3], а поглощение в области 3350—3200 см⁻¹ отвечает валентным колебаниям N—H. Полосы поглощения при 1350—1340 и 1520—1510 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям нитро-группы в нитропроизводных. В спектрах ПМР соединений III, записанных в DMSO-D₆, наиболее характерным является однопротонный уширенный сигнал при 11 м. д., относящийся к N—H-протону. Он исчезает при обработке образца D₂O. Ароматические протоны поглощают в области 6,9—7,9 м. д. В УФ-спектрах производных пиридина и хинолина IIIа—б наблюдаются максимумы при 222 (lg ε=4,51), 242 (4,22), 292 (4,34) и 410 (4,04) нм, фенантридина при 234, 242, 268, 390 нм, бензимидазолов при 225 (4,36), 242 (4,06), 267 (4,06), 323 (4,40) нм (IIIг) и 230 (4,62), 242 (4,26), 267 (4,61), 330 (4, 51) нм (IIIд).

Соединения III легко растворяются в спиртовой щелочи, образуя, по-видимому, мезомерно стабилизованный анион. При подкислении регенерируется исходное соединение:



При обработке соединения IIIб (Ar=2-NO₂C₆H₄) иодистым метилом в сухом ацетоне в присутствии поташа нам удалось выделить C—CH₃-производное (IV):



Такое направление алкилирования подтверждается сдвигом полосы поглощения нитрильной группы в коротковолновую область до 2235 см⁻¹, что характерно для несопряженных нитрилов [4], исчезновением полосы в области 3350—3200 см⁻¹. В спектре ПМР появляется синглет метильной группы при 2,1 м. д.

ИК-спектры записаны на приборе UR-10 в таблетках КВг. Спектры ПМР сняты на спектрометре ZKR-60 с рабочей частотой 60 МГц в DMSO-D₆ (III) и CDCl₃ (IV) с TMC в качестве внутреннего стандарта. УФ-спектры записаны на приборе «Specord UV-VIS» в диоксане.

Сульфенилирование замещенных ацетонитрилов. А (для III а—в). К раствору 0,01 моля 2-цианометилазагетероцикла и 0,01 моля триэтиламина в 5 мл сухого бензола приливали раствор 0,01 моля арилсульфенилхлорида в 5 мл бензола. Реакционную

смесь нагревали на водяной бане 30 мин, бензол удаляли в вакууме и остаток растирали с водой. Осадок отфильтровывали, промывали водой, спиртом.

Б (для III г—д). К раствору 0,01 моля 2-цианометилазагетероцикла в 10 мл ледяной уксусной кислоты прибавляли 0,01 моля арилсульфенилхлорида. Реакционную смесь нагревали на водяной бане 30 мин, охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали, промывали насыщенным раствором соды, водой, ацетоном. Выходы и константы полученных соединений приведены в таблице.

α -Арилтиоазагетилацетонитрилы

Соединение	Ar	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ (растворитель)	Брутто-формула	Найдено, %		Вычислено, %		Выход, %
				N	S	N	S	
III а	2-NO ₂ C ₆ H ₄	168 (диоксан)	C ₁₃ H ₉ N ₃ O ₂ S	15,2	12,0	15,5	11,8	83
III б	C ₆ H ₅	170 (бензол)	C ₁₇ H ₁₂ N ₂ S	11,5	9,9	11,6	10,1	78
	2-NO ₂ C ₆ H ₄	197 (диоксан)	C ₁₇ H ₁₁ N ₃ O ₂ S	12,8	10,1	13,1	10,0	90
	4-NO ₂ C ₆ H ₄	217 (диоксан)	C ₁₇ H ₁₁ N ₃ O ₂ S	13,2	9,9	13,1	10,0	95
III в	2-NO ₂ C ₆ H ₄	209 (толуол)	C ₂₁ H ₁₃ N ₃ O ₂ S	11,4	8,8	11,3	8,6	97
III г	2-NO ₂ C ₆ H ₄	219 (диоксан)	C ₁₅ H ₁₀ N ₄ O ₂ S	18,4	10,5	18,1	10,3	84
III д	C ₆ H ₅	160 (толуол)	C ₁₆ H ₁₃ N ₃ S	13,3	11,5	15,0	11,5	81

α-(2-Хинолил)-α-(2-нитрофенилтио)пропионитрил (IV). Смесь 0,96 г (0,003 моля) III б (Ar=2-NO₂C₆H₄), 2,13 г (0,015 моля) иодистого метила и 0,97 г (0,007 моля) свежепрокаленного посташа в 45 мл сухого ацетона кипятили в течение 20 ч. Ацетон отгоняли в вакууме, остаток растирали с водой, осадок отфильтровывали. Продукт выделяли с помощью ТСХ на силикагеле ЛЛ₂₅₄ 5/40 в бензole с $R_f=0,62$. Выход 60 %; т. пл. 137° (из ацетона).

Найдено, %: N 12,6; S 9,6. C₁₈H₁₃N₃O₂S. Вычислено, %: N 12,5; S 9,6.

1. Levinstein mustard gas. 1,2-Haloalkylsulfenyl halides / R. C. Fuson, C. C. Price, R. A. Bauman et al.—J. Org. Chem., 1946, 11, N 5, p. 469—474.
2. Hutzinger O., Ray R. K. Reaction of 2,3-dimethylindole with 2,4-dinitrophenylsulphenyl chloride: an unexpected product.—Tetrahedron Lett., 1970, N 20, p. 1703—1704.
4. Бабичев Ф. С., Воловенко Ю. М. Ацилирование α -цианометилазагетероциклов.—Укр. хим. журн., 1977, 43, № 1, с. 41—43.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика.—М.: Мир, 1976.—541 с.

Киев. ун-т

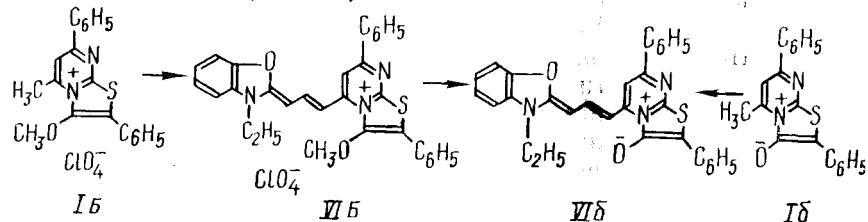
Поступила 02.07.84

УДК 547.789.6'834.2:668.819.45

ПОЛИМЕТИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ МЕЗОИОННЫХ ТИАЗОЛО[3,2-*a*]-ПИРИМИДИНИЙ-3-ОКСИДОВ

К. В. Федотов, Н. Н. Романов

Ранее [1] были синтезированы некоторые цианиновые красители, производные 3-метокси-2-фенилтиазоло[3,2-*a*]пириимидиния IA, Б, например триметинцианин VIБ (табл. 1):



В видимой части спектров поглощения этих соединений наблюдалась узкая полоса, характерная для типичных полиметиновых красителей. При действии триэтиламина на красители такого типа происходит