

симум при 400 нм, т. е. в области, в которой не поглощают исходные и другие конечные вещества.

Таким образом, полученные в работе экспериментальные данные свидетельствуют о том, что амины реагируют с борфторидом 4-хлор-3-нитрофенилдифенилсульфония в одном направлении: атакуется только углерод, связанный с хлором. Сульфониновая же группа выступает в роли электроноакцепторной группировки. Именно поэтому реакция (2) со всеми указанными выше аминами протекает в спиртовом растворе очень легко при комнатной температуре и заканчивается через несколько минут. Следует заметить, что малоосновные амины, такие как *n*-нитроанилин и дифениламин, pK_B которых равны соответственно 12 и 13,2 (7), в реакцию (2) не вступают при комнатной температуре даже в течение трех суток.

Экспериментальная часть

1. Реакция борфторида 4-хлор-3-нитрофенилдифенилсульфония (I) с диэтиламином. К 0,3 г I в 20 мл

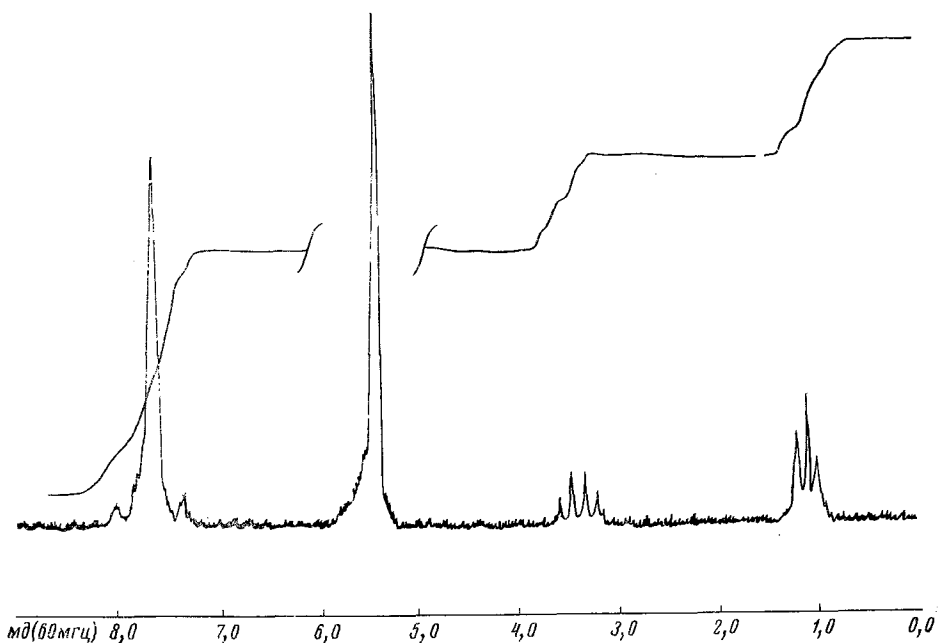


Рис. 1. Спектр п.м.р. борфторида 4-диэтиламино-3-нитрофенилдифенилсульфония в CH_2Cl_2

этилового спирта добавляют 2 мл диэтиламина. Реакционную смесь встряхивают, при этом I растворяется и раствор приобретает интенсивную желтую окраску. Через 20 мин. исходная соль I полностью растворяется, а проба (0,5–0,1 мл), отобранная для спектрофотометрического определения выхода борфторида 4-диэтиламино-3-нитрофенилдифенилсульфония, свидетельствует об окончании реакции. Спирт и избыток амина отгоняют в роторном испарителе. Остаток растворяют в нескольких миллилитрах спирта, затем добавляют эфир для высаживания сульфониновой соли. Спиртово-эфирный раствор после высушивания используют для хроматографического обнаружения дифенилсульфида и *o*-хлорнитробензола. К высаженному эфиром осадку * приливают ацетон, ацетоновый раствор пропускают через

* Одновременно с сульфониновой солью эфиром осаждается хлорид диэтиламония, который в ацетоне не растворяется.

хроматографическую колонку с окисью алюминия 2 степени активности. Борфторид 4-диэтиламино-3-нитрофенилдибензилсульфония элюируют ацетоном, после отгонки которого соль высаживают эфиром, отсасывают и высушивают в вакуум-эксикаторе *. Выход 0,3 г (92%), у.-ф. спектр: $\lambda_{\max}$ 400 нм, $\log \epsilon$ 3,45 и 320 нм, $\log \epsilon$ 4,34, в п.м.р. спектре (рис. 1) отношение ароматических, метиленовых и метильных протонов равно 13:4:6.

Найдено % : C 56,78; H 4,98; N 6,17; S 6,74
 $C_{22}H_{23}N_2O_2BF_4S$. Вычислено % : C 56,65; H 4,97; N 6,01; S 6,87

Для обнаружения дифенилсульфида и *о*-хлорнитробензола эфирный раствор, сконцентрированный до 3—4 мл, хроматографируют со свидетелями в тонком слое окиси алюминия 2 степени активности, элюент — гептан. Чувствительность метода 2γ. Дифенилсульфид и *о*-хлорнитробензол в этих условиях найдены не были.

2. Реакция I с трет.-бутиламино. Из 0,2 г I и 2 мл трет.-бутиламина в 10 мл спирта в условиях опыта 1 получают 0,22 г (100%) борфторида 4-трет.-бутиламино-3-нитрофенилдибензилсульфония, у.-ф. спектр: $\lambda_{\max}$ 400 нм, $\log \epsilon$ 3,56 и 300 нм, $\log \epsilon$ 4,27.

Найдено % : C 56,75; H 5,17; S 6,86
 $C_{22}H_{23}BF_4N_2O_2S$. Вычислено % : C 56,65; H 4,97; S 6,87

3. Реакция I с анилином. Из 0,3 г I и 5 мл анилина в 10 мл спирта в условиях опыта 1 ** выделяют 0,31 г (91%) борфторида 4-фениламино-3-нитрофенилдибензилсульфония, в и.-к. спектре частота внутримолекулярной водородной связи при 3350 см^{-1} , у.-ф. спектр: $\lambda_{\max}$ 400 нм, $\log \epsilon$ 3,67 и 302 нм, $\log \epsilon$ 4,29.

Найдено % : C 58,99; H 4,00; S 6,49; N 5,90
 $S_{24}H_{19}BF_4N_2O_2S$. Вычислено % : C 59,27; H 3,94; S 6,59; N 5,76

4. Реакция I с *n*-анизидином. Из 0,3 г I и 1,7 г *n*-анизидина в 30 мл спирта в условиях предыдущего опыта выделяют 0,34 г (94%) борфторида 4-*n*-анизидиламино-3-нитрофенилдибензилсульфония, у.-ф. спектр: $\lambda_{\max}$ 400 нм, $\log \epsilon$ 3,69 и 302 нм, $\log \epsilon$ 4,28.

Найдено % : C 58,99; H 4,00; S 6,49; N 5,90
 $C_{24}H_{19}BF_4N_2O_2S$. Вычислено % : C 58,15; H 4,10; S 6,21

5. Получение борфторида 4-хлор-3-нитрофенилдибензилсульфония. В 5 пробирок помещают по 1 г борфторида ди-(4-хлор-3-нитрофенил)-иодония и 1 г дифенилсульфида, нагревают на масляной бане при 220—230° в течение 30 мин. Объединяют 5 порций и пересаживают из ацетона эфиром. Для отделения сульфониевой соли от смолы осадок нагревают с кипящей водой 5 раз порциями по 35—40 мл, отфильтровывают от смолы, отгоняют в роторном испарителе воду. Борфторид 4-хлор-3-нитрофенилдибензилсульфония пересаживают из ацетона эфиром, сушат в вакуум-эксикаторе, выход 2,5 г (62%). Вещество гигроскопично.

Найдено % : C 50,27; H 2,97
 $C_{18}H_{13}BClF_4NO_2S$. Вычислено % : C 50,32; H 3,05

6. Получение борфторида ди-(4-хлор-3-нитрофенил)-иодония. К суспензии 6 г бисульфата ди-(4-хлор-3-нитрофенил)-иодония в 200 мл воды приливают раствор 7,4 г $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ в 13 мл 35—40%-й борфтористоводородной кислоты. Смесь нагревают при пере-

* Все полученные нами сульфониевые соли гигроскопичны.

** Отличие состоит в том, что анилин в роторном испарителе не отгоняют, поэтому он переходит в спиртово-эфирный раствор.

мешивании на кипящей водяной бане 4 дня. Сульфат бария отфильтровывают, промывают на фильтре ацетоном. Водно-ацетоновый раствор упаривают в роторном испарителе почти досуха, осадок высушивают в вакуум-эксикаторе и переосаждают эфиром. Выделяют 5,7 г (98%) борфторида ди-(4-хлор-3-нитрофенил)-иодония, т. пл. 165–167°.

Найдено %: С 27,36, Н 1,36
 $C_{18}H_6BCl_2R_4IN_2O_4S$. Вычислено %: С 27,35; Н 1,15

7. Получение бисульфата ди-(4-хлор-3-нитрофенил)-иодония. 10 г $NaJO_3$ и 3,6 г иода в 120 мл H_2SO_4 перемешивают при комнатной температуре 6 час., кислоту сливают, к остатку приливают 100 мл конц. H_2SO_4 и при перемешивании в течение 30 мин. добавляют 24 г *o*-хлорнитробензола. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 3 дня, выливают на лед, выпавший осадок отфильтровывают, промывают смесью эфира и бензола 1:1, переосаждают из ацетона эфиром, т. пл. 182–184°. После перекристаллизации из воды т. пл. 198–200°

Найдено %: N 4,90; С 27,18; Н 1,61
 $C_{18}H_6BCl_2F_4IN_2O_4S$. Вычислено %: N 5,21; С 26,83; Н 1,30

И.-к. спектры снимались на приборе UR-20 в вазелиновом масле. Спектры п.м.р. снимались на приборе Т-60 в хлористом метиле (внутренний стандарт). У.-ф. спектры были сняты на спектрофотометре СФ-16 при комнатной температуре. В качестве растворителя использовался этиловый спирт.

Московский государственный университет
 им. М. В. Ломоносова

Поступило
 28 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Shigeru Oae, *Young He Khim*, Bull. Chem. Soc. Japan, v. 42, № 12, 3528 (1969).
- ² J. W. Knapczyk, W. E. McEwen, J. Am. Chem. Soc., v. 91, № 1, 145 (1969). ³ J. W. Knapczyk, C. N. Wiegand, W. E. McEwen, Tetrahedron Letters, № 34, 2971 (1965).
- ⁴ J. W. Knapczyk, C. C. Lai et al., J. Am. Chem. Soc., v. 97, № 5, 1181 (1975). ⁵ О. А. Птицына, М. Е. Гурский, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. химич., № 7, 1660 (1972).
- ⁶ Shigeru Oae, *Young He Khim*, Bull. Chem. Soc. Japan, v. 42, № 6, 1622 (1969).
- ⁷ Ж. Марье, А. Алле, Принципы органического синтеза, М., ИЛ, 1962, стр. 590.