

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 2,4-БИС- (ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНИЛ)БЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ И ИХ РЕАКЦИИ С АМИНОСОЕДИНЕНИЯМИ

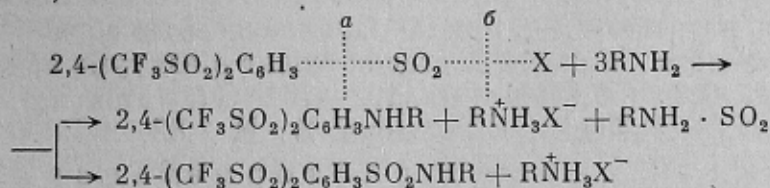
С. Г. Шейко, Р. В. Визгерт, В. Н. Бойко,
Л. Э. Гандельсман, Л. М. Ягупольский

2,4-(CF₃SO₂)₂C₆H₃SO₂X, где X=Cl, F, NHC₆H₅, при реакциях с аминами проявляют двойственную реакционную способность. Более основные нуклеофильные агенты (бутиламин, пиперидин) атакуют углерод ароматического кольца с разрывом связи Ar—S, а менее основные, но более нуклеофильные (анилин) атакуют атом серы с разрывом связи S—X. 2,4-(CF₃SO₂)₂C₆H₃NHSO₂C₆H₅ арилирующих свойств по отношению к аминам не проявляет.

В работах [1, 2] было показано, что производные бензолсульфокислоты, активированные двумя нитрогруппами, 2,4-(NO₂)₂C₆H₃SO₂X при X=Cl, NHC₆H₅, OC₆H₅ в реакциях с аминами проявляют двойственную реакционную способность. Интересно было синтезировать аналогичные соединения, содержащие трифторметансульфонильные группы — более электроноакцепторные заместители, чем нитрогруппы, и проследить, какое это окажет влияние на место разрыва связи и выход продуктов арирования в реакциях с аминами.

С этой целью были синтезированы соединения общей формулы 2,4-(CF₃SO₂)₂C₆H₃SO₂X, где X=Cl(I), F(II), NHC₆H₅(III), и 2,4-(CF₃SO₂)₂C₆H₃NHSO₂C₆H₅ (IV), а также для идентификации продуктов арирования получены соответствующие вторичные амины — 2,4-(CF₃SO₂)₂C₆H₃Y при Y=C₄H₉NH, (CH₂)₅N [3] и C₆H₅NH.

Взаимодействие соединений (I) и (II) с аминами было исследовано по выделению и идентификации продуктов реакции. При этом было установлено, что более основные нуклеофильные реагенты (бутиламин, пиперидин) атакуют углерод ароматического кольца и реакция осуществляется по направлению а, а менее основные, но более нуклеофильные (анилин) — атакуют атом серы сульфогруппы и реакция идет с разрывом связи S—X (направление б)



Возможность образования молекулярного соединения бутиламина с сернистым ангидридом при осуществлении реакции по направлению а показана авторами работы [1]. Для соединения (III) характерно только направление а и взаимодействие с более основными аминами. Активация бензольного кольца в аминной части молекулы бензолсульфоанилида (IV) двумя сильными электроноакцепторными группами не приводит к разрыву связи Ar—N и проявлению этим веществом арилирующих свойств по отношению к аминам.

Изученные реакции позволяют сделать вывод о том, что взаимодействие соединений (I—III) с аминами осуществляется согласно принципу жестких и мягких кислот и оснований: жесткие кислоты предпочитают координироваться с жесткими основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,4-Бис(трифторметансульфонил)бензолсульфохлорид (I) получают по видоизмененной методике, предложенной для синтеза 2,4-динитробензолсульфохлорида [5]. К раствору 17 г 2,4-

бис(трифторметансульфонил)хлорбензола [3, 6] в 18 мл этанола, нагретому почти до кипения, при сильном размешивании добавляют суспензию 6.3 г сульфита натрия в 16 мл воды. Желтую смесь кипятят при размешивании 2 ч и затем охлаждают до -10°C . Натриевую соль 2,4-бис(трифторметансульфонил)бензолсульфо кислоты отфильтровывают и промывают 10 мл 50% этанола. Кристаллизуют из 50% этанола и сушат 20 ч при 110°C . Выход 13.2 г (61%). Полученную натриевую соль мелко измельчают и медленно добавляют при перемешивании к 60 мл свежеперегнанной хлорсульфоновой кислоты. Затем смесь нагревают 2 ч при 145°C , коричневую жидкость охлаждают и осторожно при интенсивном перемешивании выливают на измельченный лед. Осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат в вакууме над пятиокисью фосфора. Выход 10.7 г (81%), т. пл. $76-78^{\circ}\text{C}$ (из гексана). Найдено %: S 21.60, 21.64. $\text{C}_8\text{H}_3\text{ClF}_6\text{O}_6\text{S}_3$. Вычислено %: S 21.79.

2,4 - Б и с (т р и ф т о р м е т а н с у л ь ф о н и л) б е н з о л с у л ь ф о ф т о р и д (II). К 3 мл фторсульфоновой кислоты в кварцевом реакторе при перемешивании добавляют 0.45 г натриевой соли 2,4-бис(трифторметансульфонил)бензолсульфо кислоты. Реакционную смесь выдерживают 2 ч при 140°C , затем охлаждают и при размешивании выливают на измельченный лед. Осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат в вакууме. Выход 0.15 г (30%), т. пл. $120.5-122^{\circ}\text{C}$ (из гексана). Найдено %: F 31.18, 31.04. $\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_7\text{O}_6\text{S}_3$. Вычислено %: F 31.37.

2,4 - Б и с (т р и ф т о р м е т а н с у л ь ф о н и л) б е н з о л с у л ь ф о а н и л и д (III). К раствору 0.24 г анилина в 2 мл ацетонитрила, охлажденному до -15°C , по каплям при перемешивании добавляют раствор 0.22 г 2,4-бис(трифторметансульфонил)бензолсульфо хлорида (I) в 3 мл ацетонитрила. При этой температуре реакционную смесь размешивают 15 мин и затем обрабатывают 10 мл 5% соляной кислоты. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат в вакууме над P_2O_5 . Выход 0.16 г (64%), т. пл. $139-140^{\circ}\text{C}$ (из гексана). Найдено %: S 19.11, 19.35. $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{F}_6\text{NO}_6\text{S}_3$. Вычислено %: S 19.31.

Б е н з о л с у л ь ф о - 2,4 - б и с (т р и ф т о р м е т а н с у л ь ф о н и л) а н и л и д (IV). К суспензии 0.44 г натриевой соли бензолсульфоанилида в 5 мл ацетонитрила при размешивании прибавляют раствор 0.4 г 2,4-бис(трифторметансульфонил)хлорбензола в 1 мл ацетонитрила. Реакционную смесь нагревают 7 ч. при 80°C , охлаждают и обрабатывают 12 мл 5% соляной кислоты. Выпавший осадок сушат в вакууме над пятиокисью фосфора. Выход 0.3 г (56.6%), т. пл. $162-164^{\circ}\text{C}$ (из этанола). Найдено %: N 2.41, 2.65. $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{F}_6\text{NO}_6\text{S}_3$. Вычислено %: N 2.82.

Н - Б у т и л - 2,4 - б и с (т р и ф т о р м е т а н с у л ь ф о н и л) а н и л и н. 1.5 г сулфо хлорида (I) в 10 мл этанола и 0.6 г бутиламина размешивают 1 ч и выливают в воду. Осадок сушат, промывают на фильтре петролейным эфиром. Выход 1.3 г (81%), т. пл. $39-40^{\circ}\text{C}$ (из гексана). $\lambda_{\text{макс}}$ в диоксане 337 нм, ϵ 5600. Найдено %: N 3.61, 3.66; S 15.90, 15.96. $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2$. Вычислено %: N 3.39; S 15.49. Пиперидино-2,4-бис(трифторметансульфонил)бензол получен по методике [3]. $\lambda_{\text{макс}}$ в диоксане 312 нм, ϵ 9310. N-Фенил-2,4-бис(трифторметансульфонил)анилин получен по методике [3]. Выход 0.78 г (90.7%), т. пл. $70-71^{\circ}\text{C}$ (из гексана). Найдено %: S 14.89, 15.01. $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2$. Вычислено %: S 14.78.

В з а и м о д е й с т в и е с о е д и н е н и й (I—III) с а м и н а м и. Растворы соединений (I—III) в диоксане смешивают с десятикратным избытком аминов и выдерживают при комнатной температуре 1 ч, затем растворы обрабатывают 5% соляной кислотой (для связывания избытка амина и перевода хлоргидрата амина в раствор). Выпавшие в осадок вещества перекристаллизовывают из гексана. Идентификацию веществ проводят по температурам плавления, пробам смешения с образцами ожидаемых продуктов арилирования, а также по УФ спектрам. Выходы (%) продуктов арилирования — 2,4-(CF_3SO_2) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_2\text{X}$ при взаимодействии веществ (I—III) с аминами представлены ниже.

X	Cl	F	NHC ₆ H ₅
C ₄ H ₉ NH ₂	75	90.3	95
(CH ₂) ₅ NH	71.4	88.2	90.5

Реакция соединения (I) с анилином описана выше, реакцию соединения (II) с тем же амином проводят подобным образом с выходом 56%. Исследование взаимодействия соединения (IV) с аминами проводят подобно соединениям (I—III), но в более жестких условиях — выдерживание в течение 2 ч при 80° С. Анализ реакционной массы показывает только исходные вещества.

Литература

- [1] Е. Н. Оздровский, Р. В. Визгерт, И. М. Оздровская, Л. К. Гурьева, *ЖОрХ*, **8**, 1466 (1972). — [2] И. М. Оздровская, Е. Н. Оздровский, Р. В. Визгерт, *ЖОрХ*, **11**, 2099 (1975). — [3] С. М. Шейн, М. И. Красносельская, *ЖВХО*, **10**, 592 (1965). — [4] Р. Дж. Пирсон, И. Зонгстад, *Усп. хим.*, **38**, 1223, (1969). — [5] E. Lunt, *J. Appl. Chem.*, **7**, 446 (1957). — [6] В. Н. Бойко, Г. М. Щупак, Л. М. Ягульский, *ЖОрХ*, **13**, 1057 (1977).

Поступило 1 II 1978

Институт органической химии
Академии наук Украинской ССР
Донецкий политехнический институт

Журнал органической химии
том XIV, вып. 11 (1978)

УДК 547.538

ДИМЕРНАЯ ПЕРЕКИСЬ ИЗОСАФРОЛА И ЕЕ ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД

Н. М. Баранова, А. Д. Якушева, П. Н. Комаров

При гамма-инициированном окислении изосафрола в растворах ледяной уксусной кислоты возникает димерная перекись изосафрола, которая распадается, давая ацетальдегид и гелиотропин.

Радиационное инициирование открывает возможность получения ряда ароматических альдегидов (ванилина, гелиотропина, обепина и т. п.) путем прямого окисления виниловых мономеров в полярных органических растворителях кислородом воздуха [1, 2]. Однако препятствием на пути реализации этого процесса является образование в качестве побочного продукта полимерных перекисей [2], которые могут быть неустойчивы, а некоторые из них чувствительны к удару и трению [3]. Поэтому важное значение приобретает задача определения строения и установление свойств этих соединений. Ниже приводятся некоторые данные по исследованию перекиси, возникающей при окислении изосафрола в ледяной уксусной кислоте при 23° С.

При окислении изосафрола в полярных растворителях перекись возникает на глубоких стадиях окисления вследствие изменения механизма процесса, обусловленного «выгоранием» основного вещества [2]. Дифференциально-термический анализ показывает (рис. 1), что при температурах до 100° С полученное вещество обладает достаточно высокой термической устойчивостью. Разложение его происходит при 109—127° С и является экзотермическим процессом, протекающим с изменением веса на 60%. Т. пл. (максимум экзотермического пика) 114° С, при 380° С начинается деструктивное эндотермическое разложение его с выделением газа.

Молекулярный вес и элементный состав полученного вещества отвечают формуле (C₁₀H₁₀O₄)₂, т. е. димерной перекиси изосафрола. ИК и УФ спектры подтверждают перекисный характер этого соединения. ИК спектры