

Конденсация борфторидов производных 2-этилмеркапто-1,3-дителиолия (Ia, Ib) с 4-нитробензилцианидом (II) проведена в уксусной кислоте, содержащей каталитическое количество пиридина. Полученные нитропроизводные IIIa, IIIб восстановлены до аминопроизводных IVa, VIб, диазотированием которых в темноте получены стабильные темно-красные кристаллические диазониевые соли Va, Vб. В растворе ацетонитрила полученные диазониевые соли поглощают в области 440...580 нм (см. табл.). Эти длинноволновые полосы поглощения связаны с внутримолекулярным переносом заряда от донорно-гетероциклического фрагмента молекулы на акцепторно-диазониевый.

Освещение полученных производных дитиолилиден-(4'-диазонийфенил)ацетонитрила Va и Vб видимым светом приводит к их разложению с выделением азота.

Квантовые выходы фотолиза соединений Va и Vб в ацетонитриле при облучении в максимумах длинноволновых полос составляют 0,1 моль/эйнштейн.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЭСП и ИК спектры сняты на спектрофотометрах Specord UV-vis и Specord IR-75 (суспензия в парафиновом масле для области 600...2000 см⁻¹ и суспензия в гексахлорбутadiене для области 2000...3600 см⁻¹) соответственно. Квантовый выход фоторазложения определен в растворах ацетонитрила. Облучение проводили в максимуме полосы длинноволнового поглощения в условиях полного поглощения. Для калибровки светового потока использована соль Рейнеке [2].

Соединения Ia, Ib получены согласно методике [3].

Данные элементного анализа соединений III—V на C, H и N соответствуют вычисленным.

(4,5-Диметил-1,3-дитиолилиден)-(4'-нитрофенил)ацетонитрил (IIIa). Кипятят 2,78 г (0,01 моль) борфторида 2-этилмеркапто-4,5-диметил-1,3-дителиолия и 1,62 г (0,01 моль) 4-нитробензилцианида 2,5 ч в 10 мл уксусной кислоты, содержащей 1 мл пиридина. После охлаждения отфильтровывают осадок. Продукт перекристаллизовывают из этанола или ацетонитрила. Получают 2,3 г желтого соединения IIIa.

(4,5-Этилендитио-1,3-дитиолилиден)-(4'-нитрофенил)ацетонитрил (IIIб). Синтезирован аналогично соединению IIIa. После перекристаллизации из ацетонитрила получают темно-красное кристаллическое соединение IIIб.

(4,5-Диметил-1,3-дитиолилиден)-(4'-аминофенил)ацетонитрил (IVa). Постепенно при перемешивании при 60...80 °C растворяют 1,45 г (0,005 моль) (4,5-диметил-1,3-дитиолилиден)-(4'-нитрофенил)ацетонитрила в растворе, приготовленном из 5 г хлорида олова, 4 мл уксусной кислоты и 4 мл конц. соляной кислоты. Перемешивание продолжают еще 0,5 ч и после охлаждения отфильтровывают двойную соль амина, которую разлагают 20% водным раствором

Характеристики промежуточных соединений и диазониевых солей

Соединение	Брутто-формула	T _{пл} , °C	ЭСП в этаноле, λ _{max} (lgε), нм	ИК спектр, ν, см ⁻¹	Выход, %
IIIa	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₂ S ₂	236	231 (4,08), 269 (4,02), 324 (3,68), 430 (4,39)	1508, 1545, 1580, 2198	79
IIIб	C ₁₃ H ₈ N ₂ O ₂ S ₄	201	267 (4,15), 447 (4,06)	1507, 1528 п, 1590, 2198	80
IVa	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ S ₂	166	265 (4,13), 379 (4,28)	1545, 1620 п, 1634, 2180, 3352, 3436	85
IVб	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ S ₄	156	244 (4,25), 312 (3,98), 392 (4,23)	1540, 1625, 1640, 2930, 3208, 3316	79
Va	C ₁₃ H ₁₀ N ₃ S ₂ BF ₄	—	525 (4,53)*	2202, 2245* ²	56
Vб	C ₁₃ H ₈ N ₃ S ₄ BF ₄	—	535 (4,51)*	2200, 2241* ²	49

* ЭСП в ацетонитриле в пределах 380...700 нм.

*² ИК спектр в области 2000...2500 см⁻¹ (п — перегиб).

гидроксида натрия. Полученный амин перекристаллизовывают из этанола. Получают 1,1 г темно-желтых кристаллов соединения IVa.

(4,5-Этилендитио-1,3-дитиолилиден)-(4'-аминофенил)ацетонитрил (IVb). Хлоридом олова восстанавливают 1,76 г (0,005 моль) (4,5-этилендитио-1,3-дитиолилиден)-(4'-нитрофенил)ацетонитрила аналогично соединению IVa.

Борфторид (4,5-диметил-1,3-дитиолилиден)-(4'-дiazонийфенил)ацетонитрила (Va). Суспендируют в 20 мл конц. соляной кислоты 0,8 г (0,003 моль) (4,5-диметил-1,3-дитиолилиден)-(4'-аминофенил)ацетонитрила. При перемешивании при 5...7 °С в течение 0,5 ч постепенно прибавляют раствор 0,3 г нитрита натрия в 6 мл воды.

Прибавлением HBF₄ осаждают диазониевую соль, которую очищают переосаждением эфиром из нитрометана. Получают 0,6 г соединения Va в виде красного порошка.

Борфторид (4,5-этилендитио-1,3-дитиолилиден)-(4'-дiazонийфенил)ацетонитрила (Vb). Получают и очищают аналогично соединению Va.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marx I. // I. Inf. Rec. Mater. — 1990. — Vol. 18, N 5. — P. 383.
2. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике / Под ред. Я. Рабека. — М.: Мир, 1977. — С. 984.
3. Ходорковский В. Ю., Нейланд О. Я. // Изв.АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1982. — № 2. — С. 131.

Рижский технический университет,
химико-технологический факультет,
Рига LV-1048

Поступило в редакцию 29.11.93