

括号内数据为丰度。

2 于 220°C 减压裂解时得到三部分裂解物: 第一部分为蒸出的液体; 第二部分为凝结于分馏柱上的无色固体, 加热变红; 第三部分为釜底残留的黑色物。第一部分的液体质谱 (m/z) 为 91 (50, $C_4H_8Cl^+$)、105 (20, $C_5H_{10}Cl^+$)、119 (8, $C_6H_{12}Cl^+$)、133 (5, $C_7H_{14}Cl^+$)、260 (5, $C_{16}H_{32}Cl^+$)。碎片 m/z 91、105、119 中, 以 91 为最高, 推测分别为 $C_4H_8Cl^+$ 、 $C_5H_{10}Cl^+$ 、 $C_6H_{12}Cl^+$ 三个碎片峰, 与碳链大于六的氯化物一般有 $C_3H_6Cl^+$ 、 C_4H_5Cl 、 $C_5H_{10}Cl^+$ 碎片峰的质谱相似^[9]。此液体的 1H 核磁共振 δ 值为 0.8 (3H, t, CH_3)、2.7 (3H, s, $CH_3C=O$)、3.5 (2H, t, OCH_2)、6.78 (1H, t, Ph-H)、6.85 (1H, d, Ph-H), 7.35 (1H, t, Ph-H), 7.6 (1H, d, Ph-H)。高压液相色谱显示单峰。其 2, 4-二硝基苯胺衍生物的裂解碎片 (m/z) 为 316。这些数据表明, **2** 裂解生成的第一部分液体可能是 $o-CH_3COC_6H_4OCH_2CHClC_{14}H_{29}$ ^[4]。

釜底黑色物的最大碎片峰为 m/z 352, 可能系 $C_6H_5NH SO_2C_6H_3ClNHCOCH_2CO^+$ 碎片。

综上所述表明, **1** 的氯化发生在成色剂的苯醚长链烷氧基的 β 碳原子上, 生成化合物 **2**。这或许是位阻作用的结果, 并与 Tabushi 等报道^[5] 的烷基硫砷与硫酰氯进行离子型氯化完全发生在 β 碳原子上的结果相似。

实 验

熔点未经校正。UV 用 Specord 型分光光度计在 95% 乙醇中测定。IR 用岛津 IR-430 型红外光谱仪测定, KBr 压片。 1H NMR 用 Cameca-RMN 250 MHz 核磁共振仪测定, TMS 作内标, $CDCl_3$ 为溶剂。MS 用 AEI MS-50 型仪测定。

2-十六烷氧基苯甲酰乙酰基-(2'-氯-5'-苯胺磺酰基)苯胺(**1**)的氯化

于 0~5°C 下, 将 20 mL 含 2.6 g (0.019 mol) SO_2Cl_2 的 $CHCl_3$ 溶液滴于溶有 12 g (0.018 mol) **1** 的 50 mL $CHCl_3$ 溶液中, 反应 0.5 h 后抽除 $CHCl_3$ 。加入 30~60°C 石油醚振摇, 得 10.4 g 化合物 **2**, 为白色粉末, m. p. 69.5°C。用 VPO 法测得分子量 650 和 729 (计算值: 704)。

[分析] $C_{37}H_{45}O_5SN_2Cl_2$ 计算值: C, 63.16; H, 6.83; N, 3.98; Cl, 10.31。实测值: C, 62.89; H, 6.86; N, 3.89; Cl, 10.05。

2 的裂解

2 在水泵减压下, 于 240°C 裂解分馏, 收得约占原料 1/3 的液体。

[分析] $C_{24}H_{39}O_2Cl$ 计算值: Cl, 8.88。实测值: Cl, 9.41, 9.33。含氮量 < 0.30。

2'-十六烷氧基苯甲酰乙酰基-(2'-氯-5'-苯胺磺酰基)苯胺由中国科学院感光化学研究所蒋丽金、周庆复等同志惠赠, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] K. Kueffner, H. Glockner, Ger. Offen. 2, 114, 557 (1972); cited in C. A. **78**, 153682j (1973).
[2] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, "Spectrophotometric Identification of Organic Compounds", 3rd ed., (a) p. 94; (b) p. 114, 120; (c) p. 36, New York, John Wiley, 1974.
[3] H. J. Hofmann, H. J. Köhler, M. Scholz, C. Weiss, Z. Chem. **11**, 264 (1971).
[4] J. March, "Advanced Organic Chemistry", 2nd ed., p. 514, New York, McGraw-Hill, 1977.
[5] I. Tabushi, Y. Tamaru, Z. Yoshida, Tetrahedron **30**, 1457 (1974).

THE CHLORINATION PRODUCT OF 2-HEXADECYLOXY-
BENZOYL ACETYL-(2'-CHLORO-5'-SULFONYLANILINO)-
ANILINE BY SULFURYL CHLORIDE

ZHANG BIN (MARY PIN CHANG)* ZHAO YU-FEN

LIU LI-ZHEN

XU MENG-SHAN CHEN DE-JUN

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

Much work has been recorded in the literature concerning chlorination of photographic couplers. However, no detailed report can be found with the coupler of the structure **1**. In this paper, the chlorination of **1** using SO_2Cl_2 in CHCl_3 was shown to give the chlorination product **2**. UV, IR, ^1H NMR and MS of the chlorination product are compared with that of **1**, and with those reported in the literature for benzoylacetanilide.

Thermolysis of **2** gives a liquid fraction, HPLC shows one peak, which was identified by ^1H NMR and MS to be $o\text{-CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CHClC}_{14}\text{H}_{29}$. Elemental analyses as well as MS of its 2, 4-dinitrophenylhydrazones agree well with the structure assigned.