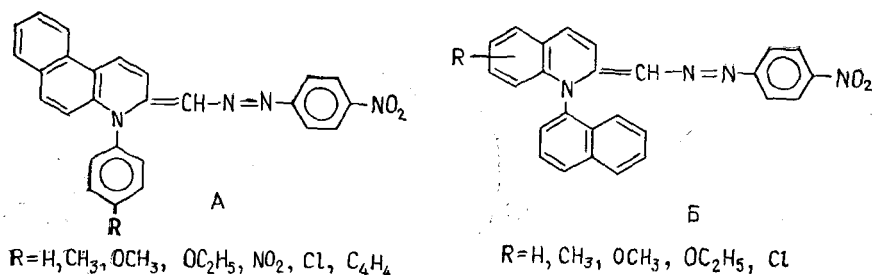


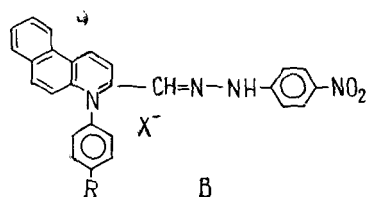
КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА НИТРОФЕНИЛДИАЗОМЕТИНДИГИДРОХИНОЛИНОВ

С. В. Шинкоренко, Д. М. Нагорняк, Е. П. Опанасенко, Г. Т. Пилюгин

1-Алкил и арилхианальдининовые и лепидининовые соли легко вступают во взаимодействие с *п*-нитроантидiazотом натрия по метильной группе с образованием нитрофенилдиазометиндигидрохинолинов [1—3]. Необходимо было изучить поведение различных четвертичных солей 1-арилхианальдиния в данной реакции и получить две серии соединений с одним переменным R общей формулы А и Б, исследовать зависимость оптических и кислотно-основных свойств этих веществ от природы заместителей и провести корреляцию величин pK_a с σ -константами заместителей Гаммета. В литературе такие данные для этих соединений отсутствуют.



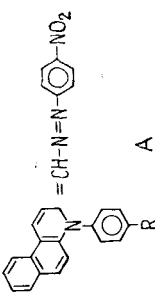
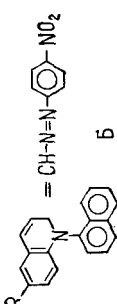
Полученные соединения в несолеобразной форме глубоко и интенсивно окрашены (табл. 1). При действии кислот происходит протонизация молекул нитрофенилдиазометиндигидрохинолинов и выделяются солеобразные вещества В гидразонного строения (табл. 2). Наличие характеристических частот в ИК-спектрах для группы NH при 3000—2850 cm^{-1} , полосы большой интенсивности для $CH=N$ -группы при 1605 cm^{-1} и свободной нитрогруппы при 1240 cm^{-1} позволяет предположить, что протонизация происходит по диазогруппе.



Кислотно-основные свойства оксиазометининов и оксистирилов, которые также способны существовать в ковалентной или солеобразной формах с резким изменением окраски, изучены в работах [4, 5]. Для этих классов красителей установлена зависимость pK_a от электронной природы вводимых заместителей. Изучаемые в данной работе соединения в буферных растворах с различными pH также способны существовать в ковалентной и солеобразной формах, что подтверждается наличием изобестической точки на кривых поглощения этих растворов.

Большая разность между λ_{max} поглощения двух форм позволяет применить спектрофотометрический метод определения pK_a (табл. 3). pK_a для веществ I—IV определяли, используя как солеобразную, так и несолеобразную формы веществ; во всех случаях значения pK_a совпали. В препаратах серии А электронодонорные заместители в *п*-положении фенила при гетероазоте (CH_3, OCH_3, OC_2H_5) усиливают основные свойства, значения pK_a растут, электроноакцепторные группы

Таблица 1
п-Нитрофенилдиазометиндигидрохинолины

<div> <div>  <p>А</p> </div> <div>  <p>Б</p> </div> </div>												
R	Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено N, %	Формула	Вычислено N, %	Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено N, %	Формула	Вычислено N, %
H	I *	51	266—267	—	$C_{26}H_{18}N_4O_2$	—	VIII	57	221—222	—	$C_{26}H_{18}N_4O_2$	—
CH ₃	II *	46	268—269	—	$C_{27}H_{20}N_4O_2$	—	IX	58	232—233	12,74	$C_{27}H_{20}N_4O_2$	12,96
OCH ₃	III	65	223—224	12,45	$C_{27}H_{20}N_4O_3$	12,50	X	55	229—230	12,13	$C_{27}H_{20}N_4O_3$	12,50
OC ₂ H ₅	IV	75	242—243	12,12	$C_{28}H_{22}N_4O_3$	12,12	XI	32	218—219	11,80	$C_{28}H_{22}N_4O_3$	12,12
Cl	V	34	210—211	12,39	$C_{26}H_{17}ClN_4O_2$	12,37	XII	38	223—224	12,27	$C_{26}H_{17}ClN_4O_2$	12,37
C ₄ H _{4-3,4}	VI *	44	270—271	—	$C_{30}H_{20}N_4O_2$	—						
NO ₂	VII	47	256—257	14,90	$C_{26}H_{17}N_5O_4$	15,09						

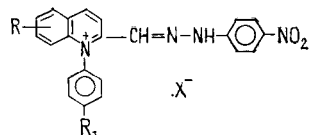
* Получены ранее [2].

* Получены ранее [2].

(NO₂, Cl) приводят к ослаблению основных свойств и резкому уменьшению pK_a до $6,11 \pm 0,05$ в случае нитрогруппы. Препараты серии Б имеют заместители в 6-м положении хинолинового ядра, но закономерности их влияния на кислотно-основные свойства такие же, как в серии А. При сравнении кислотно-основных свойств изомерных соединений серий А и Б оказалось, что более глубоко окрашенные соединения серии А имеют значения pK_a в среднем на 0,5 единицы больше, чем серии Б.

Таблица 2

Соли *л*-нитрофенилгидразонов 1-фенил-2-формилхинолинов



Соединение	R	R ₁	X ⁻	Выход, %	Т. пл., °C (с разл.)	Найдено N, %	Формула	Вычислено N, %
XIII	H	H	SO ₄ H	32,5	268	12,21	C ₂₂ H ₁₈ N ₄ O ₆ S	12,01
XIV	бензо [f]	H	SO ₄ H	46,5	309	10,99	C ₂₆ H ₂₀ N ₄ O ₆ S	10,84
XV	бензо [f]	H	ClO ₄	31,0	284	11,01	C ₂₆ H ₁₉ N ₄ O ₆ Cl	10,82
XVI	бензо [f]	OCH ₃	ClO ₄	42,3	282	10,35	C ₂₇ H ₂₁ N ₄ O ₇ Cl	10,22
XVII	бензо [f]	Cl	ClO ₄	28,3	270	10,01	C ₂₆ H ₁₈ N ₄ O ₆ Cl ₂	10,14
XVIII	бензо [f]	C ₄ H ₄	ClO ₄	34,2	288	9,80	C ₃₀ H ₂₁ N ₄ O ₆ Cl ₂	9,86

Таблица 3

Спектральные и кислотно-основные характеристики нитрофенилдиазометиндигидрохинолинов

Серия А				Серия Б			
Соеди- нение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм (lg ε)		pK _a	Соеди- нение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм (lg ε)		pK _a
	Протонирован- ная молекула	Нейтральная молекула			Протонирован- ная молекула	Нейтральная молекула	
I	472 (4,76)	590 (5,08)	8,06±0,11	VIII	470 (4,69)	558 (4,64)	7,56±0,04
II	470 (4,54)	592 (4,70)	8,52±0,04	IX	476 (4,88)	570 (4,48)	7,97±0,02
III	474 (4,82)	594 (5,14)	8,63±0,04	X	478 (4,79)	582 (4,59)	8,17±0,08
IV	473 (4,15)	596 (4,42)	8,64±0,05	XI	476 (4,25)	584 (4,30)	8,17±0,04
V	478 (4,58)	568 (4,57)	7,95±0,06	XII	468 (4,31)	546 (4,35)	7,30±0,03
VI	474 (4,66)	572 (4,79)	8,00±0,02				
VII	456 (3,68)	582 (4,29)	6,11±0,05				

Между величинами pK_a и σ -константами заместителей Гаммета наблюдается хорошая линейная корреляционная зависимость, которая выражается для серии А уравнением $pK_a = 8,15 - 2,32 \sigma$ ($\Pi = 7$, $r = -0,971$, $S = 0,5$), для серии Б — $pK_a = 7,66 - 1,84 \sigma$ ($\Pi = 5$, $r = -0,987$, $S = 0,072$). Большая величина ρ в уравнении для серии А указывает на большую степень передачи влияния заместителей на реакционный центр.

Четвертичные соли 1-арилхинолидина синтезированы по [6]. *n*-Нитрофенилдиазометиндигидрохинолины (см. табл. 1) получены сливанием горячих спиртовых растворов четвертичных солей с *n*-нитроантидiazотом натрия. Сульфаты или перхлораты *n*-нитрофенилгидразонов 1-фенил-2-формилхинолинов (см. табл. 2) получены при добавлении хлорной или серной кислот к спиртовым растворам нитрофенилдиазометиндигидрохинолинов. Выпавшие осадки фильтровали и перекристаллизовывали. Относительные константы основности определяли спектрофотометрическим методом [7] спектрофотометром СФ-26 при концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ или $0,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, толщине кюветы 1 см с использованием фосфатных буферов, рН спирто-буферных растворов (1:1) определяли потенциометром рН-340 при температуре 18—20°. Настройку проводили по стандартным буферам. pK_a вычисляли по формуле

$$pK_a = pH + \frac{D_n - D_q}{D_q - D_n},$$

где D_n , D_p , D_q — оптические плотности нейтральной, протонированной и частично протонированной формы соответственно. Вычисленные pK_a являются средними из 7 значений двух серий опытов. Доверительные интервалы величин pK_a вычисляли методом наименьших квадратов с надежностью $\alpha = 0,95$.

1. *Humphries J. E.* Kondensation an der activen Methylgruppe heterocyclischer Basen.— *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 374—376.
2. *Пилюгин Г. Т., Шинкоренко С. В.* Синтез моноазопроизводных солей *N*-арилхинолидина.— *Журн. общ. химии*, 1959, 29, № 8, с. 2760—2763.
3. *Конденсация N*-арилпепидиновых солей с *n*-нитрофенилантидiazотом натрия / *О. М. Сташкевич, Г. Т. Пилюгин, С. В. Шинкоренко, В. В. Сташкевич.*— *Химия гетероцикл. соединений*, 1968, № 1, с. 152—156.
4. *Опанасенко Е. П., Шинкоренко С. В., Червенюк И. Г.* Определение относительных констант основности хинооксистирилов и азометинов.— *Журн. Всесоюз. хим. о-ва*, 1979, 24, № 2, с. 203—204.
5. *Оптические и кислотно-основные свойства некоторых хиноестирилов и азометинов / Е. П. Опанасенко, С. В. Шинкоренко, Д. М. Нагорняк, Г. Т. Пилюгин.*— *Журн. орг. химии*, 1980, 16, № 1, с. 195—197.
6. *Пилюгин Г. Т.* Исследование в области цианиновых красителей. Сообщение 4. Синтез *N*-*n*-толил-5,6-бензохинолидинийиодида и некоторые его превращения.— *Изв. АН СССР. Отд. хим. наук*, 1953, № 6, с. 1068—1073.
7. *Альберт А., Серженс Е.* Константы ионизации кислот и оснований.— *М.; Л.: Химия*, 1964.— 179 с.

Черновицкий
государственный университет

Поступила 9 июня 1981 г.
Вторично — 24 мая 1982 г.

УДК 547.733.08.

РЕАКЦИЯ ГАЛОИДСУЛЬФОЛАНОВ И СУЛЬФОЛЕНОВ С ФТАЛИМИДОМ КАЛИЯ

П. И. Пархоменко

С целью получения аминов сульфолана и сульфолена исследована реакция галоидсульфоланов и сульфоленов с фталимидом калия. Известно, что алкилгалогениды взаимодействуют с фталимидом калия, образуя *N*-алкилфталимидов, которые при гидролизе дают алкиламины [1]. В случае низкой реакционной способности галоидного алкила лучшие результаты получены при использовании таких растворителей, как ацетон, формамид, диметилформамид [2]. В методе Габриэля вместо галогенопроизводных с успехом могут использоваться эфиры *n*-толуол-сульфокислоты [3].