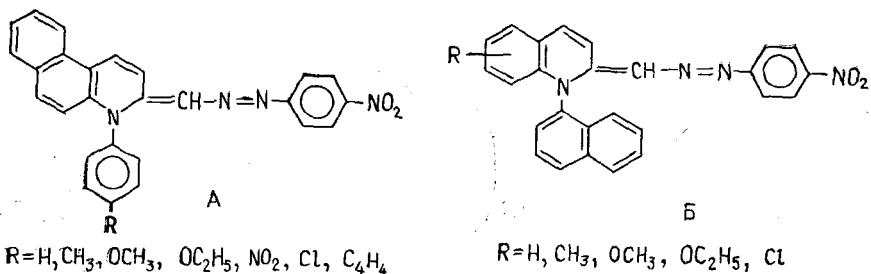


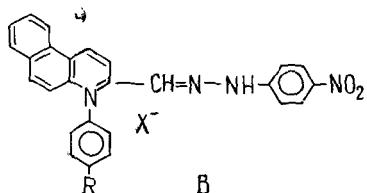
КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА НИТРОФЕНИЛДИАЗОМЕТИНДИГИДРОХИНОЛИНОВ

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

1-Алкил и арилхинальдиниевые и лепидиниевые соли легко вступают во взаимодействие с *n*-нитроантидиазостатом натрия по метильной группе с образованием нитрофенилдиазометиндигидрохинолинов [1–3]. Необходимо было изучить поведение различных четвертичных солей 1-арилхинальдиния в данной реакции и получить две серии соединений с одним переменным R общей формулы A и Б, исследовать зависимость оптических и кислотно-основных свойств этих веществ от природы заместителей и провести корреляцию величин pK_a с σ -константами заместителей Гамметта. 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 нитрофенилдиазометиндигидрохинолов и выделяются солеобразные вещества В гидразонного строения (табл. 2). Наличие характеристических частот в ИК-спектрах для группы NH при 3000—2850 см^{-1} , полосы большой интенсивности для $\text{CH}=\text{N}$ -группы при 1605 см^{-1} и свободной нитрогруппы при 1240 см^{-1} позволяет предположить, что протонизация происходит по диазогруппе.



Кислотно-основные свойства оксиазометинов 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 изобesticеской точки на кривых поглощения этих растворов.

Большая разность между $\lambda_{\text{макс}}$ 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 *n*-положении фенила при гетероазоте (CH_3 , OCH_3 , OC_2H_5) усиливают основные свойства, значения pK_a растут, электроноакцепторные группы

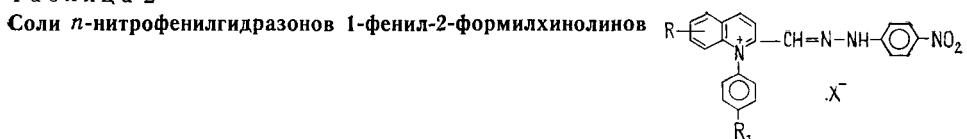
Таблица 1
n-Нитрофенилдиазометинидиидрохинолины

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

*Получены ранее [2].

(NO_2 , 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



Соединение	R	R ₁	X-	Выход, %	T. пл., °C (с разл.)	Найдено N, %	Формула	Вычислено N, %
XIII	H	H	SO_4^{H}	32,5	268	12,21	$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}$	12,01
XIV	бензо [f]	H	SO_4^{H}	46,5	309	10,99	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}$	10,84
XV	бензо [f]	H	ClO_4	31,0	284	11,01	$\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_6\text{Cl}$	10,82
XVI	бензо [f]	OCH_3	ClO_4	42,3	282	10,35	$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_7\text{Cl}$	10,22
XVII	бензо [f]	Cl	ClO_4	28,3	270	10,01	$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_6\text{Cl}_2$	10,14
XVIII	бензо [f]	C_6H_4	ClO_4	34,2	288	9,80	$\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_6\text{Cl}_2$	9,86

Таблица 3

Спектральные и кислотно-основные характеристики нитрофенилдиазометиндигидрохинолинов

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

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 r в уравнении для серии А указывает на большую степень передачи влияния заместителей на реакционный центр.

Четвертичные соли 1-арилхинальдиния синтезированы по [6]. *n*-Нитрофенилдиазометиндигидрохинолины (см. табл. 1) получены слиянием горячих спиртовых растворов четвертичных солей с *n*-нитроантидiazотатом натрия. Сульфаты или перхлораты *n*-нитрофенилдиазонов 1-фенил-2-формилхинолинов (см. табл. 2) получены при добавлении хлорной или серной кислот к спиртовым растворам нитрофенилдиазометиндигидрохинолинов. Вышавшие 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, pH спирто-буферных растворов (1:1) определяли потенциометром pH-340 при температуре 18–20°. Настройку проводили по стандартным буферам. pK_a вычисляли по формуле

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

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. Синтезmonoазопроизводных солей *N*-арилхинальдиния.— Журн. общ. химии, 1959, 29, № 8, с. 2760–2763.
3. Конденсация *N*-ариллепидиниевых солей с *n*-нитрофенилдиазотатом натрия / О. М. Сашкевич, Г. Т. Пилюгин, С. В. Шинкоренко, В. В. Сашкевич.— Химия гетероциклических соединений, 1968, № 1, с. 152–156.
4. Опанасенко Е. П., Шинкоренко С. В., Червенюк И. Г. Определение относительных констант основности хинооксирилов и азометинов.— Журн. Всесоюз. хим. о-ва, 1979, 24, № 2, с. 203–204.
5. Оптические и кислотно-основные свойства некоторых хиностирилов 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-бензохинальдинийиодида и некоторые его превращения.— Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1953, № 6, с. 1068–1073.
7. Альберт А., Сержент 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*-толуолсульфокислоты [3].