

Интересно также отметить, что увеличение числа метильных (соединения I—III) либо фенильных (VI—VIII) заместителей в ядре пиримидина приводит к уменьшению интенсивности пиков M^+ и $[M-18]^+$. Последнее, по-видимому, можно объяснить стерическими помехами, которые оказывают заместители в положениях 4,6 ядра пиримидина на взаимодействие реакционных центров — атома азота ядра и атома углерода карбоксильной группы заместителя в положении 2 при образовании циклической структуры тиазолопиримидина.

Масс-спектры получены на приборе «Varian MAT-311A» в условиях прямого ввода образцов в источник ионов при стандартном режиме работы прибора: энергия ионизирующих электронов 70 эВ, ток эмиссии катода 300 мкА. Дейтерированные производные получены трехкратной кристаллизацией соответствующих кислот из D_2O .

1. Романов Н. Н., Федотов К. В., Толмачев А. И. Исследование циклизации (2-пиримидинилтио) уксусных кислот.— Докл. АН УССР, Сер. Б, 1980, № 11, с. 61—64.
2. Полякова А. А., Хмельницкий Р. А. Масс-спектрометрия в органической химии.— Л.: Химия, 1972.—342 с.
3. Атлас масс-спектров органических соединений. Вып. 2: Масс-спектры производных пиримидина / Под ред. В. А. Коптога.— Новосибирск: Новосиб. ин-т орган. химии СО АН СССР, 1978.—399 с.
4. Potts K., Kanemasa S. Ring annulation with heterocyclic ylides annulation of pyridinones to the imidazole and 1,2,4-triazole systems.— J. Org. Chem., 1979, 44, N 22, p. 3803—3808.

Институт органической химии
АН УССР, Киев

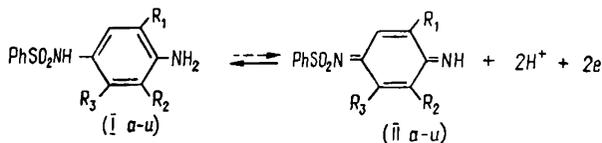
Поступила
26.01.83

УДК 547.565.5

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ N-БЕНЗОЛСУЛЬФОНИЛ-1,4-БЕНЗО(НАФТО)ХИНОНДИИМИНОВ

К. С. Бурмистров, Н. В. Торопин, С. И. Бурмистров

Ранее нами были измерены окислительно-восстановительные потенциалы хинонмоноиминов различного строения и установлена их зависимость от природы заместителей при атоме азота и в хиноидном цикле [1, 2]. Цель настоящей работы — исследование зависимости окислительно-восстановительных потенциалов систем N-бензолсульфонил-1,4-фенилен(нафтилен)диамин (I а—и) — N-бензолсульфонил-1,4-бензо(нафто)хинондиимин (II а—и) от природы заместителей в хиноидном цикле.



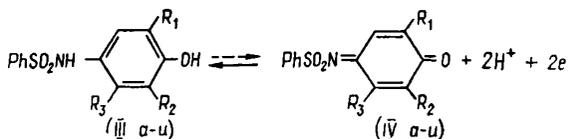
Потенциалы систем I—II определяли методом потенциометрического титрования растворов соединений I а—и в 0,5 М растворе ацетата натрия в ледяной уксусной кислоте. Титрантом служил раствор тетраацетата свинца в ледяной уксусной кислоте [2]. Индикаторный электрод — платиновый, электрод сравнения — хлорсеребряный в насыщенном растворе хлорида калия. Стационарную э. д. с. считали установившейся, когда дрейф показаний вольтметра становился менее 1 мВ/мин.

Значения окислительно-восстановительных потенциалов E_1 , измеренные относительно нормального водородного электрода, приведены в таблице. Для сравнения там же приведены потенциалы E_2 соответст-

Свойства синтезированных соединений

Соединение	R ₁	R ₂	R ₃	Выход, %	T _{пл.} °C		E ₁ , В	E ₂ , В	pK _a
					Наши данные	Литературные			
I а	H	H	H	57	175—176	173 [7]	0,784		4,0
I б	CH ₃	H	H	79	150—151		0,754		4,0
I в	H	H	CH ₃	80	146—147	147 [7]	0,758		3,9
I г	H	H	OCH ₃	75	176—177		0,724		3,6
I д	CH ₃	H	CH ₃	77	145—146	144—146 [7]	0,720		3,6
I е	H	H	Cl	71	166—167	165—166 [8]	0,830		2,9
I ж	Cl	Cl	H	68	151—152	148 [10]	0,871		—
I з	1,4-нафтилен			64	187—188	186—187 [7]	0,618		3,0
I и	Cl	H	H	70	125—126		0,822		2,5
III а	H	H	H					0,753 [2]	
III б	CH ₃	H	H					0,683 [2]	
III в	H	H	CH ₃	56	133—134	133—134 [9]	0,693		
III г	H	H	OCH ₃	85	159—160		0,717		
III д	CH ₃	H	CH ₃	90	188—189		0,666		
III е	H	H	Cl	80	150—151	150—151 [9]	0,780		
III ж	Cl	H	Cl					0,773 [2]	
III з	1,4-нафтилен							0,613 [2]	
III и	Cl	H	H					0,755 [2]	
IV г	H	H	OCH ₃	30	159—160				
IV д	CH ₃	H	CH ₃	64	119—120				

вующих N-бензолсульфонил-1,4-бензо(нафто)хинонмоноиминов (IV а—и), измеренные в тех же условиях.



Как видно из приведенных данных, замена кислорода на имино-группу увеличивает окислительно-восстановительный потенциал системы на 0,05—0,1 В. По Физеру [3] разность потенциалов систем 1,4-бензохинондиимин — 1,4-фенилендиамин и 1,4-бензохинонмоноимин — 1,4-аминофенол составляет 0,05 В, по Корбетту — примерно 0,06 В [4]. Однако потенциал 1,4-бензохинонмоноимина по данным Корбетта равен 0,792 В, тогда как в работе Физера — только 0,733 В.

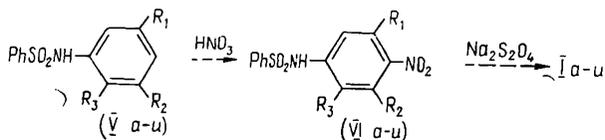
Введение в хиноидный цикл электронодонорных заместителей снижает потенциал системы I—II, а электроноакцепторных (хлора) — увеличивает его. Такая зависимость хорошо согласуется с данными, полученными в ряду N-бензолсульфонил-1,4-хинонмоноиминов [2]. Введение в молекулу I двух атомов хлора в о-положение к аминогруппе (соединение Iж) существенно увеличивает потенциал по сравнению с незамещенным Ia, тогда как в ряду N-бензолсульфонил-1,4-аминофенолов аналогичное замещение в о-положение к оксигруппе (соединение IIIж) мало изменяет потенциал по сравнению с IIIа. Это явление, по-видимому, связано с резким снижением основности аминогруппы в соединении Iж. Введение атома хлора в хиногеновое (орто) положение к бензолсульфонилиминогруппе в хинонмоноиминах сильнее влияет на потенциал системы, чем аналогичное замещение в м-положение (соединения IVе и IVи). Такая же зависимость наблюдается и для N-бензолсульфонил-1,2-бензохинонмоноиминов [2], что, по-видимому, связано с прямым сопряжением хлора с бензолсульфонилиминогруппой. Это явление в случае N-бензолсульфонил-1,4-бензохинондииминов выражено менее резко (соединения IVе и IVи).

Значения pK_a соединений Ia—и, измеренные нами в 80 %-ном этаноле, лежат в области 2,5—4,0 (кроме Iж, pK_a которого измерить не удалось вследствие его малой величины). В использованном для потенциометрического титрования растворе ацетата натрия в уксусной кислоте значение функции кислотности составляет около 2,2 ед. pH. Эта величина получена сравнением окислительно-восстановительных потенциалов хинониминов, измеренных в водной среде [5] и 0,5 М растворе ацетата натрия в уксусной кислоте [2, 6]. Таким образом, в условиях потенциометрического титрования соединения Ia—и, кроме Iж, частично находятся в протонированной форме.

Окислительно-восстановительный потенциал системы N-бензолсульфонил-1,2-бензохинондиимин — N-бензосульфонил-1,2-фенилендиамин не удалось измерить из-за малой устойчивости окисленной формы.

Увеличение окислительно-восстановительных потенциалов при замене кислорода в хинонах и хинонмоноиминах на =NH-группу связано, по-видимому, с тем, что меньшая электроотрицательность последней компенсируется отсутствием сопряжения свободной пары электронов азота с хиноидным циклом. Следствием такого строения является увеличение электрофильности хиноидного цикла. В то же время восстановленная форма стабилизируется путем сопряжения свободной пары электронов аминогруппы с ароматическим циклом.

Соединения Ia—и синтезированы путем нитрования замещенных бензолсульфанилидов (Va—и) азотной кислотой в 1,2-дихлорбензоле с последующим восстановлением VIa—и гидросульфитом натрия.



4-Бензолсульфониламида-2,6-дихлоранилин (Iж) получен ацилированием 2,6-дихлор-1,4-фенилендиамина бензолсульфохлоридом в пиридине.

Индивидуальные диимины IIa—и выделить не удалось, поскольку при концентрировании их растворов в уксусной кислоте или бензоле (после окисления Ia—и тетраацетатом или двуокисью свинца) происходило образование смолистых продуктов. При окислении же соединений Ia—и водным раствором бихромата натрия в уксусной кислоте вследствие реакции дезаминирования образуются соответствующие моноимины (IVa—и), которые легко обнаруживаются методом ТСХ. Однако реакция имеет препаративное значение только при наличии алкильных заместителей в цикле (соединения Ib, Iv, Id). В остальных случаях выделение соединений IV затруднительно и они могут быть выделены лишь с незначительным выходом. Соединения IIIв—е получены восстановлением цинком хинониминов, синтезированных по реакции окислительного дезаминирования или ацилированием соответствующих аминофенолов бензолсульфохлоридом.

Э. д. с. в процессе потенциометрического титрования измеряли цифровым вольтметром «Digitalovoltmeter-4027». Значения pK_a определяли титрованием 0,01 М растворов соединений Ia—и в 80 %-ном (мас. %) этаноле, насыщенном хлоридом калия. Титрантом служил 0,1 М раствор соляной кислоты. pH измеряли иономером ЭВ-74 со стеклянным электродом ЭСЛ-63-07 при температуре $10 \pm 1^\circ$. Точность определения $\pm 0,1$ ед. pK_a .

Бензолсульфонил-4-нитроанилиды (VI a—и). К раствору 0,1 моля бензолсульфанилида (Va—и) в 50 мл 1,2-дихлорбензола при $75\text{--}80^\circ$ и интенсивном перемешивании добавляли 5,5 мл азотной кислоты ($d=1,4$) и 0,5 г нитрита натрия, а через 15 мин еще 5,5 мл азотной кислоты. Через 20 мин температуру повышали до 90° , перемешивали 0,5 ч и добавляли 100 мл воды. Органический слой быстро отделяли и после охлаждения отфильтровывали продукт реакции. Выход VI a—и — 50—80 %.

N-Бензолсульфонил-1,4-фенилен(нафтилен)диамин (I a—и). К раствору 0,1 моля VI a—и в 1 л 40 %-ного едкого кали по порциям добавляли примерно 150 г

гидросульфита натрия до обесцвечивания. Продукт реакции выделяли добавлением насыщенного раствора хлорида аммония. Перед измерением окислительно-восстановительных потенциалов соединения I а — и последовательно кристаллизовали из этанола, диоксиана и вновь из этанола или бензола. Чистоту контролировали методом ТСХ на пластинках «Силуфол УФ-254», элюент — смесь хлороформа и ацетона (3:1 по объему).

Окислительное дезаминирование I а — и. К раствору 0,025 моля I а — и в 150 мл уксусной кислоты добавляли раствор 8 г бихромата натрия в 40 мл воды. Через час отфильтровывали осадок (в случае Id) и продукт кристаллизовали из бензола или реакционную массу разбавляли двукратным количеством воды и экстрагировали бензолом. Бензольный слой промывали водой и дважды фильтровали через слой (2—3 см) силикагеля, растворитель отгоняли и продукт дважды кристаллизовали из бензола, каждый раз обрабатывая силикагелем. Выделение IV а — и методом колоночной хроматографии на окиси алюминия или силикагеле невозможно вследствие их разложения при длительном контакте с адсорбентом.

Бензолсульфонил-1,4-аминофенолы (III б — д). Суспензию 0,01 моля соответствующего хинонмина VI в 25 мл уксусной кислоты перемешивали 0,5 часа с 1,0 г цинковой пыли, нагревали до кипения, фильтровали и фильтрат разбавляли 100 мл воды. Осадок отделяли и кристаллизовали из уксусной кислоты.

1. Бурмистров К. С., Бурмистров С. И. Природа влияния заместителя при атоме азота в окислительно-восстановительных потенциалах *p*-бензохинонмоноимидов. — Журн. орган. химии, 1980, 16, № 7, с. 1487—1494.
2. Дубина В. Л., Бурмистров К. С. Окислительно-восстановительные потенциалы систем N-аренсульфонилхинонимин — аренсульфамидофенол. — Там же, 1977, 13, № 2, с. 378—380.
3. Fieser L. F. The potentials of some unstable oxidation-reduction systems. — J. Amer. Chem. Soc., 1930, 52, N 12, p. 4915—4940.
4. Corbett J. F. Benzoquinone imines. Pt 1. *p*-Phenyldiamin — ferricyanide and *p*-aminophenol — ferricyanide redox systems. — J. Chem. Soc. B. 1969, N 3, p. 207—212.
5. Электрохимические свойства N-ацилзамещенных хинондиимидов и монохинонимидов / С. А. Петрова, К. С. Бурмистров, М. В. Колодяжный, О. С. Ксенжек. — Электрохимия, 1979, 15, № 11, с. 1666—1670.
6. Бурмистров К. С., Бурмистров С. И. Окислительно-восстановительные потенциалы хинондиимидов. — Вопр. химии и хим. технологии, 1981, вып. 65, с. 42—44.
7. Morgan G. T., Micklethwait F. M. G. The aryl sulphonyl-*p*-diazoimides. — J. Chem. Soc., 1905, 87, p. 921—930.
8. Adams R., Colgrove R. S. Quinone imides. XXXVI. Orientation of groups in adducts quinone diimides with different N-substituents. — J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, N 13, p. 3584—3587.
9. Adams R., Looker J. H. Quinone imides. IV. *p*-Quinone monosulfonimides. — Ibid., 1951, 73, N 3, p. 1145—1149.
10. Титов Е. А., Сухина Н. К. Гидрохлорирование N, O-бис-ацилхинониминоксимов. — Хим. технология, 1971, вып. 22, с. 15—19.

Днепропетровский
химико-технологический институт

Поступила 22.12.82

УДК 517.572+541.651+539.196

ПРИРОДА ПОЛОС ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КЕТОНОВ

В. М. Никитченко, В. П. Чуев, В. Ф. Лаврушин

Электронные спектры непредельных кетонов и дикетонов, содержащих ядро дифенилсульфида, описаны в статьях [1, 2]. Там же проведен графический анализ спектров поглощения и рассмотрено их основное и возбужденное состояния л-электронных систем в рамках полуэмпирической теории МО. В настоящей работе мы исследовали электронные спектры непредельных кетонов, содержащих ядра дифенилметана, дифенилоксида, дифениламина и его N-метилпроизводного общей формулы: $C_6H_5-X-C_6H_4-CO-CH=CH-C_6H_4-R$, где $X=CH_2, O, NH, NCH_3$; $R=H, OCH_3, N(CH_3)_2, Cl, Br, NO_2$ (табл. 1, 2). Электронные спектры соединений I—XIV (табл. 1) измерены в изооктане и диоксане, а соединений XV—XXVII (табл. 2) в диоксане и этиловом спирте.

Для выяснения числа интенсивных полос и отнесения их к отдельным переходам для ряда соединений проведено графическое выделение