

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XI

ВЫП. I (39)

Июнь 1974 г.

ТАРТУ

УДК 543.257.1:661.733.1

АМИДЫ И ГИДРАЗИДЫ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ. XXXI.

КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АРЕНСУЛЬФАМИДОВ
В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ДИОКСАН-ВОДА

В.П.Черных, В.И.Макурина, В.И.Гридасов, П.А.Петюнин

Харьковский фармацевтический институт
Харьков, УССР

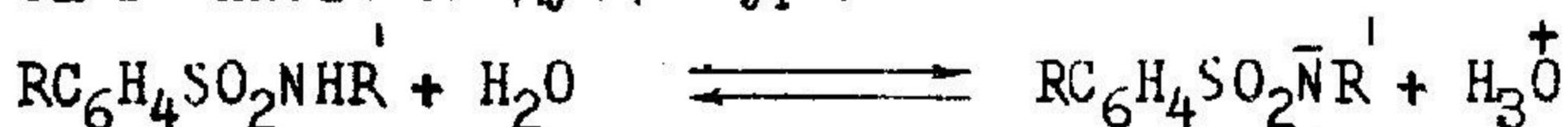
Поступило 20 ноября 1973 г.

Методом потенциометрического титрования в 60% водном диоксане при 25°С определены константы ионизации фениламидов аренсульфокислот и замещенных амидов аренсульфонилоксаминовых кислот. Проведена корреляция рKa изученных соединений с σ-константами Гамметта. Методом ρ -ρ вычислены константы проводимости электронных влияний NH и NHCOCO-групп.

Ранее [1] нами было изучено влияние заместителей на диссоциацию сульфогидразидной группы в замещенных амивах аренсульфогидразидов щавелевой кислоты, позволившее рассчитать константу проводимости электронных влияний оксамидной группы.

С целью получения информации об электронной проводимости оксамоильной группы, а также для исследования влияния заместителей в аренсульфонильной и амидной частях молекулы сульфамида были измерены константы ионизации фениламидов аренсульфокислот и замещенных амидов аренсульфонилоксаминовых кислот. Синтез названных соединений осуществлялся по литературным методикам [2, 3]. Индивидуальность синтезированных веществ подтверждалась данными элементарного анализа, ИК и УФ-спектров.

Процесс кислотной диссоциации изученных соединений может быть описан следующим уравнением:



Экспериментальная часть

Фениламиды аренсульфокислот получены нагреванием аренсульфохлоридов с ароматическими аминами в пиридине [2], а замещенные амиды аренсульфонилоксаминовых кислот — по реакции ацилирования натриевых солей аренсульфамидов с эфирами оксаминовых кислот [3].

Свойства и результаты анализов полученных соединений приведены в табл. 1 и 2.

Константы ионизации определены потенциометрическим титрованием по методике [4] в 60% водном лиоксане при 25°C . Найденные константы ионизации являются средними из 2–3 опытов, включающих 7–9 измерений каждый; значения рКа обрабатывали статистически [5], погрешности посчитаны с доверительной вероятностью 0,95.

Обсуждение результатов

Из табл. 2 видно, что заместители как в аренсульфонильной, так и в амидной частях молекулы сульфамида оказывают существенное влияние на величины констант ионизации. Замена фенильного радикала в сульфамиде (серия А) на фенилоксамильный (серия Б) приводит к значительному увеличению кислотности соединений ($\Delta \text{рКа} \approx 5$ ед.). Это может быть объяснено различной акцепторной способностью вышенназванных радикалов: оксамильный остаток по сравнению с фенильным усиливает смещение необобщенной электронной пары с атома азота сульфамидной группы, повышая при этом кислотность соединений.

Для количественной оценки влияния заместителей на диссоциацию соединений по сульфамидной группе было использовано уравнение Гамметта. Параметры корреляционной зависимости рКа изученных соединений с σ -константами Гамметта представлены в табл. 3.

Сравнивая значения реакционных констант серий А ($\rho = -1,862$) и Б ($\rho = -1,374$) можно сделать вывод о том, что заместители с различной акцепторной способностью при амидном азоте оказывают влияние на чувствительность сульфамидной группы к структурным изменениям в аренсульфонильной части молекулы.

Таблица I

Фениламины аренсульфоникислот и аренсульфонилоксамидов
 $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}$

| №п/п | R | R' | T. пп. № | Найдено, % | | Брутто-Формула | Вычислено, % | S |
|------|--------------------|--|--------------------------|------------|-------|---|--------------|-------|
| | | | | N | S | | | |
| I | π-NH ₂ | | 124-125 ⁰ [6] | - | - | C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₂ S | - | - |
| 2 | π-OCH ₃ | | 95-96 | 5,38 | 12,31 | C ₁₃ H ₁₃ N ₂ O ₃ S | 5,32 | 12,17 |
| 3 | π-CH ₃ | | 102-103 [7] | - | - | C ₁₃ H ₁₃ N ₂ O ₂ S | - | - |
| 4 | H | C ₆ H ₅ | 109-110 [8] | - | - | C ₁₂ H ₁₁ N ₂ O ₂ S | - | - |
| 5 | π-Bz | | 119-120 [2] | - | - | C ₁₂ H ₁₀ BzN ₂ O ₂ S | - | - |
| 6 | π-NO ₂ | | 138-139 [9] | - | - | C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₄ S | - | - |
| 7 | π-NH ₂ | | 228-229 | 13,89 | 10,16 | C ₁₄ H ₁₃ N ₂ O ₄ S | 13,16 | 10,04 |
| 8 | π-OCH ₃ | | 216-217 | 8,41 | 9,67 | C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₅ S | 8,88 | 9,59 |
| 9 | π-CH ₃ | COCONHC ₆ H ₅ | 218-219 | 8,89 | 10,30 | C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₄ S | 8,79 | 10,07 |
| 10 | H | | 221-222 | 9,28 | 10,69 | C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₄ S | 9,21 | 10,54 |
| 11 | π-Cl | | 245-246 | 8,54 | 9,59 | C ₁₄ H ₁₁ CIN ₂ O ₄ S | 8,27 | 9,46 |
| 12 | π-NO ₂ | | 252-254 | 12,21 | 9,36 | C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₆ S | 12,02 | 9,18 |
| 13 | | COCONHC ₆ H ₄ OC ₆ H ₃ -II | 218-220 | 8,50 | 9,63 | C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₅ S | 8,38 | 9,59 |
| 14 | | COCONHC ₆ H ₄ Cl-II | 229-230 | 8,89 | 10,17 | C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₄ S | 8,79 | 10,07 |
| 15 | H | | 269-270 | 8,35 | 9,61 | C ₁₄ H ₁₁ Br ₂ N ₂ O ₄ S | 8,27 | 9,46 |
| 16 | | COCONHC ₆ H ₄ Br-II | 270-271 | 7,38 | 8,41 | C ₁₄ H ₁₁ BrN ₂ O ₄ S | 7,31 | 8,37 |
| 17 | | COCONHC ₆ H ₄ NO ₂ -II | 245-246 | 12,21 | 9,31 | C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₆ S | 12,08 | 9,17 |

* Составлены на I-7, 9 кристаллизуют из водного этианола, остатки - из водного Ацетона.

Таблица 2

Константы ионизации фениламидов аренсульфокислот
и аренсульфонилаксамидов
 $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHR}'$

| № соеди- нения | R | R' | pKa [*] в 60% водн. диоксане |
|----------------------|--------------------|---|---|
| I | m-NH ₂ | | 10,67 |
| 2 | p-OCH ₃ | | 10,70 |
| 3 | p-CH ₃ | | 10,65 |
| 4 | H | C ₆ H ₅ | 10,36 |
| 5 | p-Br | | 9,87 |
| 6 | p-NO ₂ | | 9,00 |
| 7 | p-NH ₂ | | 5,57 |
| 8 | p-OCH ₃ | | 4,95 |
| 9 | p-CH ₃ | COCONHC ₆ H ₅ | 4,83 |
| 10 | H | | 4,56 |
| II | p-Cl | | 4,23 |
| 12 | p-NO ₂ | | 3,60 |
| 13 | | COCONHC ₆ H ₄ OCH ₃ -п | 4,64 |
| 14 | | COCONHC ₆ H ₄ CH ₃ -п | 4,61 |
| 15 | H | COCONHC ₆ H ₄ Cl-п | 4,46 |
| 16 | | COCONHC ₆ H ₄ Br-п | 4,45 |
| 17 | | COCONHC ₆ H ₄ NO ₂ -п | 3,98 |

* Средние значения отклонений pKa составляют ±0,01–0,03.

Сопоставление реакционных констант серии В ($\rho = -0,772$) и серии N-замещенных арилбензолсульфамидов ($\rho = -2,876$ [I]) дает возможность оценить электронную проводимость группы NHCOCO, которая может быть найдена с помощью " $\rho - \rho'$ " метода [10], согласно которому

$$\chi_{\text{NHCOCO}} = \frac{\rho}{\rho_{\text{ст}}} , \quad \text{где}$$

ρ – константа серии, содержащая оксамильную группу,
 $\rho_{\text{ст}}$ – константа серии N-замещенных арилбензолсульфамидов [I]

Таблица 3

Параметры корреляции зависимости рKa фениламидов
аренсульфокислот и аренсульфонилоксамидов от σ -констант Гамметта

| Серия и №е соединений, рKa которых взяты для составления уравнения | Корреляционное уравнение | r^* | S | n |
|--|---|-------|------|---|
| A (I-6) | $pKa = (10,83 \pm 0,12) - (1,862 \pm 0,040) \cdot \sigma$ | 0,998 | 0,13 | 9 |
| Б (7-12) | $pKa = (4,58 \pm 0,07) - (1,374 \pm 0,037) \cdot \sigma$ | 0,996 | 0,05 | 8 |
| В (10,13-17) | $pKa = (4,54 \pm 0,12) - (0,772 \pm 0,041) \cdot \sigma$ | 0,996 | 0,16 | 7 |

* Значения реакционных констант (ρ), коэффициента корреляции (r) и стандартного отклонения (S) были рассчитаны методом наименьших квадратов.

Используя значения реакционных констант названных серий была вычислена константа проводимости электронных влияний оксамоильной группы, равная 0,35.

На основании реакционных констант изученных ранее замещенных амидов аренсульфогидразидов щавелевой кислоты ($\rho = -0,563$ [I] и замещенных бензолсульфонилоксамидов ($\rho = -0,772$, серия В). Методом " $\rho - \rho$ " рассчитана константа проводимости электронных влияний NH-группы: $\chi_{NH} = 0,73$.

Полученная величина χ_{NH} близка по значению проводимости NH-группы ($\chi_{NH} = 0,81$), найденной из кинетических данных реакций ацилирования натриевых солей аренсульфогидразидов ($\rho = -0,525$) и аренсульфамидов ($\rho = -0,651$) [II] эфирами оксаминовых кислот.

Литература

1. П.А.Петюнин, В.П.Черных, В.И.Макурина, Реакц. способн. орг. соед., 9, 153 (1972).
2. Beilst. , 12, 566 (1929).

3. П.А.Петинин, В.П.Черных, ЖорХ, 2, 285 (1966).
4. А.Альберт, Е.Сержент. Константы ионизации кислот и оснований, М.-Л., Изд. "Химия", 1964.
5. Н.П.Комарь, ЖАХ, 7, 325 (1952).
6. Л.Н.Николенко, Лабораторный практикум по промежуточным красителям, М., Изд-во "Высшая школа", 1965, I04.
7. Словарь орг. соэд., ИЛ, т.III, 1949, стр. 776.
8. Там же, т.I, стр. 218.
9. Там же, т.III, стр. 97.
10. В.А.Пальм, Усп. хим., 30, 1069 (1961).
- II. П.А.Петинин, В.П.Черных, ЖорХ, 3, 1832 (1967).