

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XI

ВЫП. I (39)

Июнь 1974 г.

ТАРТУ

АМИДЫ И ГИДРАЗИДЫ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ. XXXII.

КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ БИСАРЕНСУЛЬФОГИДРАЗИДОВ ЩАВЕЛЕВОЙ
КИСЛОТЫ

В.П.Черных, В.И.Макурина, П.А.Петюнин

Харьковский фармацевтический институт
Харьков, УССР.

Поступило 26 ноября 1973 г.

Синтезированы бисаренсульфогидазиды щавелевой кислоты, для которых в 60% водном диоксане при 25°C методом потенциометрического титрования определены константы ионизации. Исследовано влияние заместителей различной электронной природы на pK_{a1} и pK_{a2} полученных соединений.

Продолжая изучение реакционной способности производных щавелевой кислоты [1-3] осуществлен синтез бисаренсульфогидазидов щавелевой кислоты с целью выяснения влияния заместителей различной электронной природы на кислотность полученных соединений.



Бисаренсульфогидазиды щавелевой кислоты получены конденсацией гидазидов аренсульфогидазидов щавелевой кислоты с аренсульфохлоридами в пиридине или взаимодействием ди-гидазида щавелевой кислоты с двумя эквивалентами аренсульфохлорида. Первый способ дает возможность получать продукты реакции с различными заместителями в аренсульфонильных частях молекулы, второй - с одинаковыми заместителями.

Константы синтезированных соединений и результаты элементарного анализа представлены в табл. I. Идентификация бисаренсульфогидазидов производилась с помощью ИК и УФ-спектров.

В ИК-спектрах бисаренсульфогидазидов щавелевой кислоты имеются характерные полосы валентных колебаний NH, CO и SO₂-групп. Две полосы поглощения в области 3320-3060 см⁻¹

Таблица I

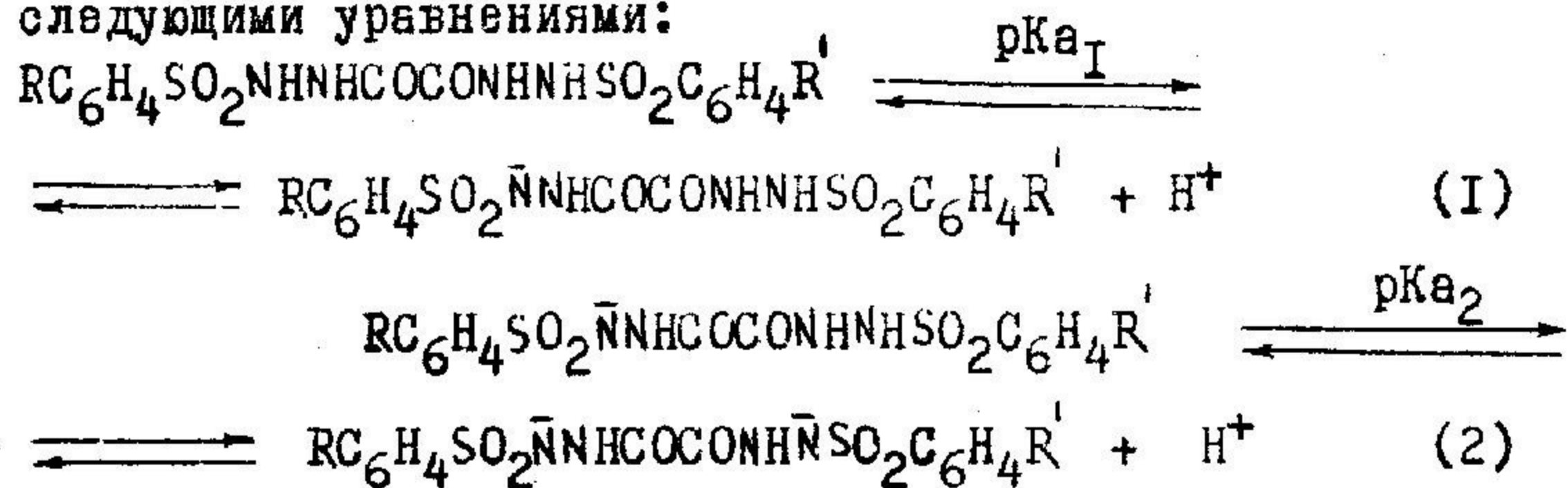
Бисаренсульфогидразиды щавелевой кислоты
 $RC_6H_4SO_2NHNHCONHNH_2SO_2C_6H_4R$

№№ ПП	R	R ^I	Выход в %	Т. пл. (в °С)	Эквивалент нейтрализации		Найдено, % N	Брутто- формула	Вычисле- но, % N
					Найдено НО	Вычисле- но			
I	п-NH ₂		64	218-219	208,1	413,4	17,12	C ₁₄ H ₁₅ N ₅ O ₆ S ₂	16,94
2	п-OCH ₃		73	227-228	217,3	428,4	13,21	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₇ S ₂	13,07
3	п-CH ₃		81	254-255	209,1	412,4	13,69	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₆ S ₂	13,58
4	м-CH ₃	H	70	241-242	208,0	412,4	14,22	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₆ S ₂	14,06
5	H		82	256-257	200,7	398,4	14,19	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ O ₆ S ₂	14,06
6	п-Cl		80	237-238	217,0	432,9	13,07	C ₁₄ H ₁₃ ClN ₄ O ₆ S ₂	12,95
7	п-Br		63	252-253	239,9	477,3	11,81	C ₁₄ H ₁₃ BrN ₄ O ₆ S ₂	11,73
8	п-NO ₂		54	247-248	223,4	443,5	17,90	C ₁₄ H ₁₃ N ₅ O ₈ S ₂	15,79
9	п-OCH ₃	п-OCH ₃	68	232-233	231,1	458,6	12,50	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₈ S ₂	12,22
10	п-CH ₃	п-CH ₃	71	265-266	219,3	426,5	13,28	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₆ S ₂	13,14
11	п-Br	п-Br	59	289-290	280,5	556,2	10,14	C ₁₄ H ₁₂ Br ₂ N ₄ O ₆ S ₂	10,07
12	п-NO ₂	п-NO ₂	63	260-261	248,1	488,4	17,31	C ₁₄ H ₁₂ N ₆ O ₁₀ S ₂	17,20

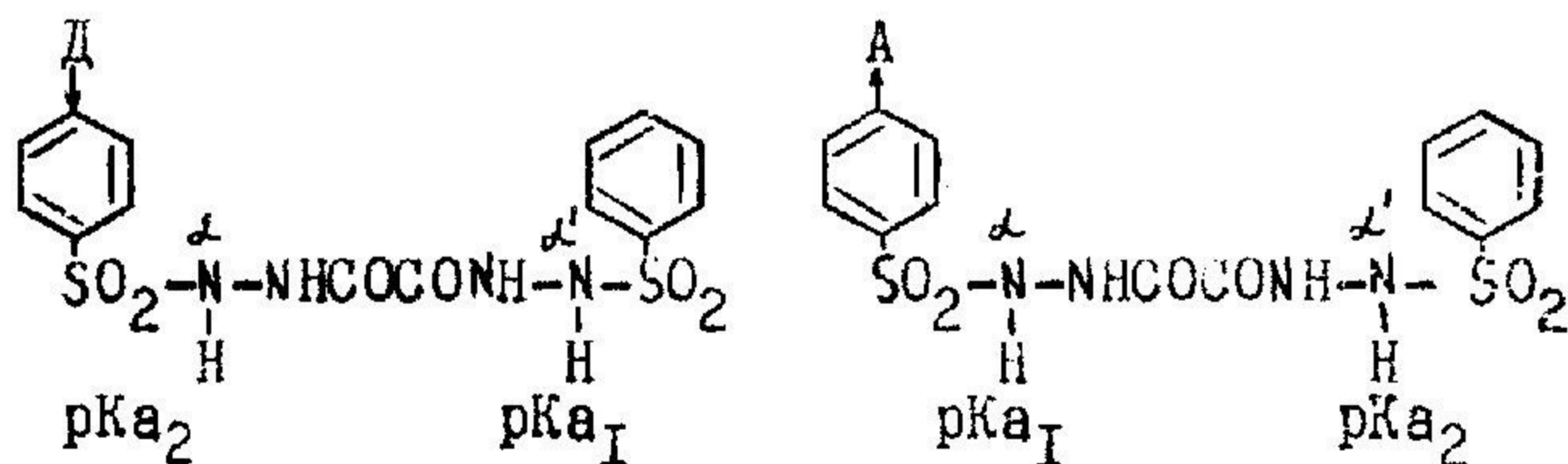
характеризуют валентные колебания NH-групп. Дублетный характер карбонильных полос (1720-1690 см^{-1}) свидетельствуют о том, что для изученных соединений проявляются симметричные валентные колебания карбонильных групп, что может быть связано с их цис расположением [4]. Валентные колебания SO_2 групп представлены двумя полосами в области 1350 ($\nu^{\text{as}} \text{SO}_2$) и 1175 см^{-1} ($\nu^{\text{s}} \text{SO}_2$). Наличие у бисаренсульфогидразидов SO_2 , NH и CO-групп создает благоприятные условия для образования как меж-, так и внутримолекулярных водородных связей [5,6]. Заниженные значения частот валентных колебаний указанных групп подтверждают сделанный вывод.

В УФ-спектрах бисаренсульфогидразидов наблюдается максимум в области 230-250 нм, характеризующий бензольное поглощение.

Бисаренсульфонилгидразиды шавелевой кислоты имеют две константы ионизации: $\text{pK}_{\text{a}1}$ и $\text{pK}_{\text{a}2}$, которые характеризуют кислотность сульфогидразидных групп (табл. 2). Процесс кислотной ионизации изученных соединений может быть описан следующими уравнениями:



Из данных табл. 2 видно, что донорные заместители (Д) оказывают влияние на $\text{pK}_{\text{a}2}$ и практически не влияют на $\text{pK}_{\text{a}1}$ ($\text{R}=\text{Д}$, $\text{R}'=\text{H}$ - серия А); введение акцепторных заместителей (А) напротив приводит к изменению $\text{pK}_{\text{a}1}$ и постоянству $\text{pK}_{\text{a}2}$ ($\text{R}=\text{А}$, $\text{R}'=\text{H}$ - серия Б).



пиридина прибавляют 1,77 г бензолсульфохлорида и нагревают в течение 3-х часов; разбавляют 5-ти кратным количеством воды и подкисляют соляной кислотой до кислой реакции. Осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход 3,26 г.

ИК-спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в КВч (концентрация 0,5%), УФ-спектры - на приборе СФ-4А в этаноле ($c=2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-5}$ М).

Константы ионизации определены методом потенциометрического титрования по методике [8] в 60% водном диоксане при 25°C. Найденные константы ионизации являются средними из 2-3 опытов, включающих 8-9 измерений каждый; значения рКа обрабатывали статистически [9], погрешности посчитаны с доверительной вероятностью 0,95. Значения реакционных констант (ρ), коэффициентов корреляции (γ) и стандартных отклонений (S) были рассчитаны методом наименьших квадратов [10].

Литература

1. П.А.Петюнин, В.П.Черных, ЖОрХ, 3, 1832 (1967).
2. П.А.Петюнин, В.П.Черных, И.П.Банний, Реакц.способн. органич. соедин., 7, 162 (1970).
3. П.А.Петюнин, В.П.Черных, В.И.Макурина, Реакц.способн. органич. соедин., 9, 153 (1972).
4. Л.Беллами. Новые данные по ИК-спектроскопии сложных молекул, М., Изд. "Мир", 1971, стр. 143.
5. Н.Н.Дыханов, А.Б.Джиджежава, В.Д.Орлов, Ж.физ.хим., 40, 2617 (1966).
6. J. Baxter, J. Craig Cimmerman, J. Wallis, J. Chem. Soc., 1955, 663.
7. Спр.химика, Изд. "Химия", 3, 959 (1965).
8. А.Альберт, Е.Сержент. Константы ионизации кислот и оснований, М.-Л., Изд. "Химия", 1964.
9. Н.П.Комарь, ЖАХ, 7, 325 (1952).
10. М.М.Батунер, М.Е.Позин. Математические методы в химической технике. Л., Изд. "Химия", 1971.