

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

**ЖУРНАЛ  
ОРГАНИЧЕСКОЙ  
ХИМИИ**

**Том X**

*ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК*



**ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»**  
**ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ**  
**Ленинград • 1974**

## АМИДЫ И ГИДРАЗИДЫ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

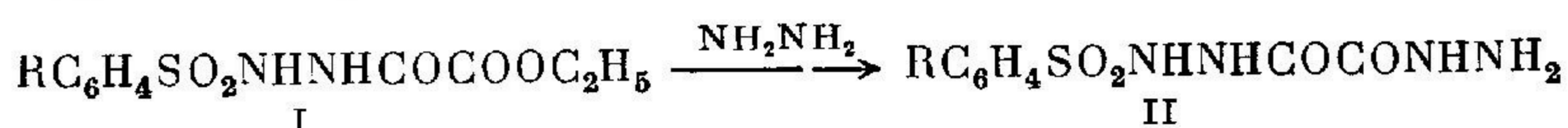
### XXXIII. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГИДРАЗИДОВ АРЕНСУЛЬФОГИДРАЗИДОВ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

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

Осуществлен синтез гидразидов аренсульфогидразидов щавелевой кислоты. Найдена корреляция частот валентных колебаний группы NH и констант кислотной диссоциации с  $\sigma$ -константами Гаммета заместителей в бензольном ядре.

В продолжение предыдущих исследований [1-5] были получены гидразиды аренсульфогидразидов щавелевой кислоты и изучены их кислотные и спектральные характеристики.

Гидразиды аренсульфогидразидов щавелевой кислоты получены взаимодействием этиловых эфиров аренсульфогидразидов щавелевой кислоты с гидразин-гидратом в спиртовой среде.



Гидразиды (II, табл. 1) — бесцветные кристаллические вещества, проявляют как кислые, так и основные свойства.

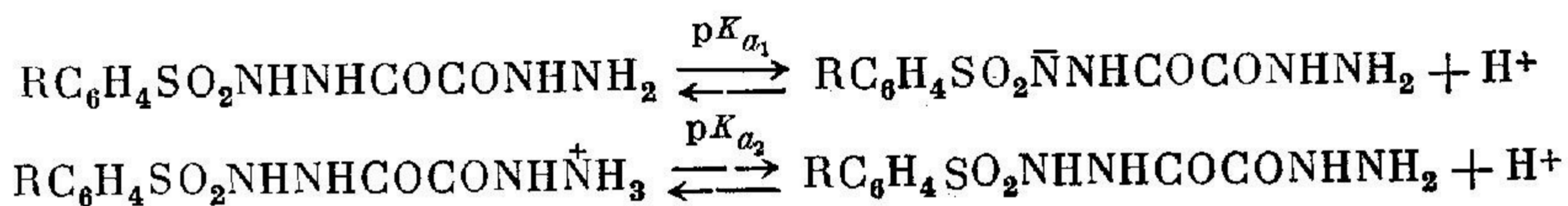


Таблица 1

Гидразиды аренсульфогидразидов  
щавелевой кислоты  $n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNHCOCOONHNH}_2$

№ соединения	R	Выход, %	Т. пл. (водный ДМФА)	Найдено %		Формула	Вычислено %		M*	
				N	S		N	S	найде-но	вычис-лено
1	H	87	180—181°	21.78	12.52	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S	21.69	12.41	257.3	258.2
2	CH <sub>3</sub>	91	210—211	20.61	11.74	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S	20.59	11.77	273.8	272.3
3	OCH <sub>3</sub>	95	206—207	19.68	11.28	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S	19.43	11.12	287.1	288.3
4	Cl	78	203—204	19.26	11.12	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S	19.14	10.95	294.2	292.7
5	Br	75	208—209	16.78	9.42	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> BrN <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S	16.61	9.51	336.2	337.1
6	NO <sub>2</sub>	73	237—238	23.24	10.64	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub> S	23.09	10.57	305.1	303.2

Константы кислотной ( $pK_{a_1}$ ) и основной ( $pK_{a_2}$ ) диссоциации определены методом потенциометрического титрования в воде и 60% водным диоксане и представлены в табл. 2, из данных которой видно, что заместители в аренсульфонильной части молекулы оказывают влияние на  $pK_{a_1}$  и практически не влияют на  $pK_{a_2}$  гидразидов (II). Линейная корреляция  $pK_{a_1}$  с  $\sigma$ -константами Гаммета свидетельствует о том, что кислотные свойства гидразидов (II) определяются изменением электронной плотности на  $\alpha$ -атоме азота сульфогидразидной группы (см. рисунок). Прямые I и II на этом рисунке описываются уравнениями (1) и (2) соответственно:

$$pK_{a_1} = 6.69 - 1.232 \sigma; \quad r 0.968, \quad s 0.048, \quad (1)$$

$$pK_{a_2} = 8.48 - 1.259 \sigma; \quad r 0.991, \quad s 0.036, \quad (2)$$

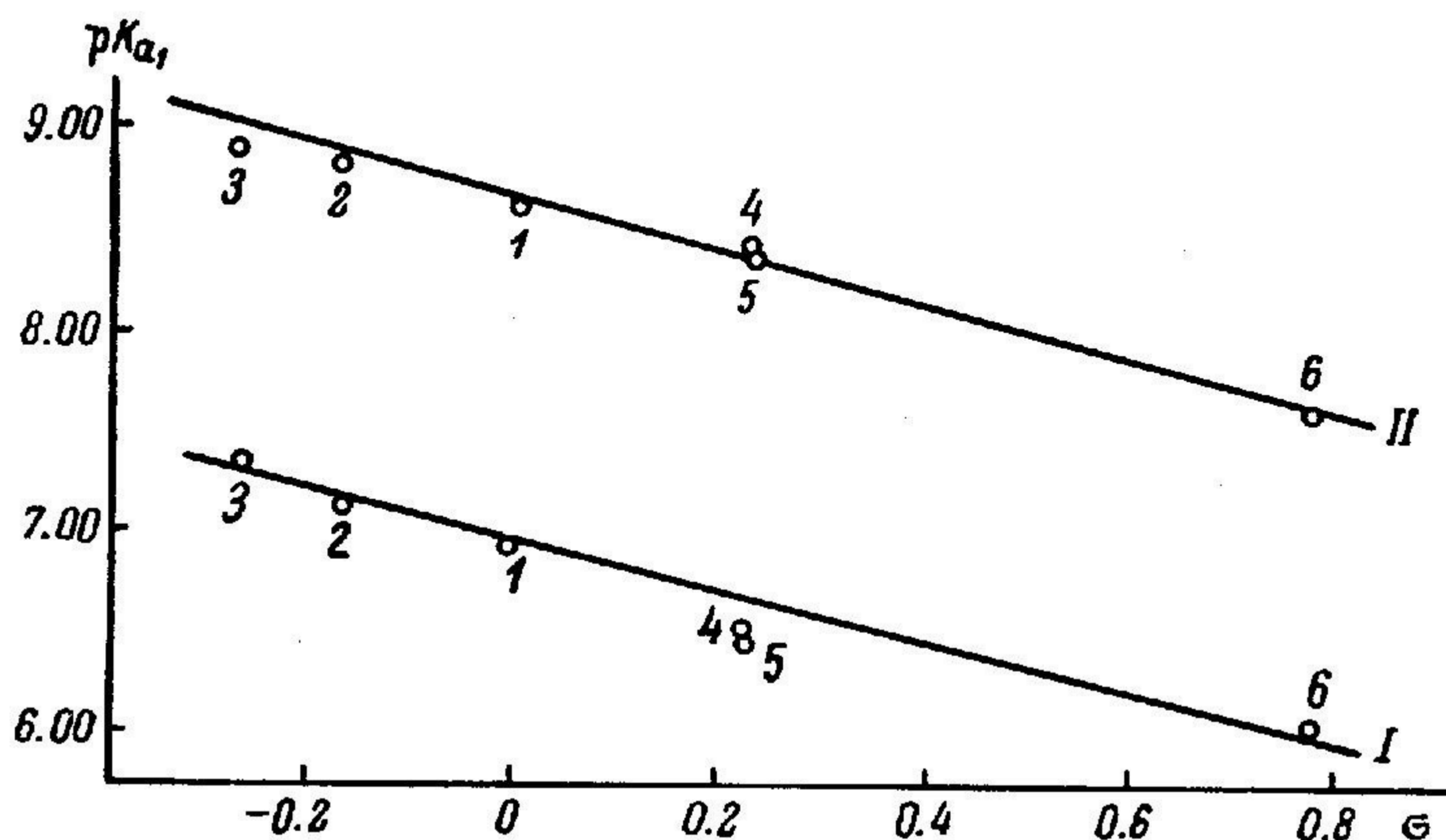
\* M определялся титрованием навески вещества 0.1 н. NaOH в ДМФА в присутствии фенолфталеина.

Таблица 2

Константы кислотной ( $pK_{a1}$ ) и основной ( $pK_{a2}$ ) ионизации, ИК и УФ-спектры гидразидов аренсульфогидразидов щавелевой кислоты

№ соединения	Константы ионизации *			ИК-спектры, $cm^{-1}$				УФ-спектры	
	$pK_{a1}$ , в воде	$pK_{a1}$ в 60% диоксане	$pK_{a2}$ в воде	$\nu_{NH}$	$\nu_{CO}$	$\nu_{SO_2}^{as}$	$\nu_{SO_2}^s$	$\lambda_{\text{макс. нм}}$	$lg \epsilon$
1	6.92	8.65	3.17	{ 3355 3275 3220	1665	1340	1180	221	4.31
2	7.11	8.90	3.14	{ 3330 3280 3240	1680	1360	1172	225	4.30
3	7.35	8.95	3.14	{ 3325 3270 3250	1680	1360	1165	236	4.35
4	6.45	8.46	3.10	{ 3350 3330 3110	1680	1360	1182	227	4.08
5	6.48	8.48	3.11	{ 3350 3330 3110	1680	1360	1180	230	4.20
6	6.06	7.64	3.18	{ 3390 3345 3285 3135	1690	1360	1180	245 **	4.20

где  $r$  — коэффициент корреляции,  $s$  — среднее квадратичное отклонение [6]. Отсутствие влияния заместителей на  $pK_{a2}$  указывает на высокий изолирующий эффект группы  $SO_2NHNHCOCONH$ .



Зависимость констант кислотной ионизации ( $pK_{a1}$ ) гидразидов аренсульфогидразидов щавелевой кислоты от  $\sigma$ -констант Гаммета.

I — в воде, II — в 60% водном диоксане.  
Нумерация точек соответствует табл. 1 и 2.

Идентификация полученных соединений производилась с помощью ИК- и УФ-спектров. В ИК-спектрах гидразидов (табл. 2) имеются характерные полосы валентных колебаний NH, CO и  $SO_2$  групп. Три полосы поглощения в области  $3400-3100\text{ см}^{-1}$  характеризуют колебания

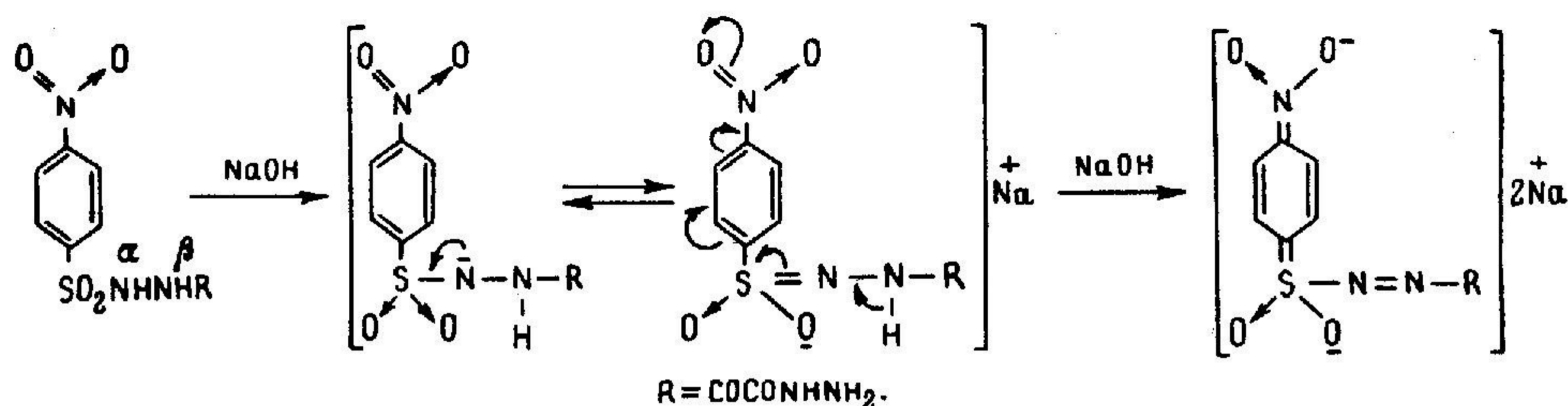
\* Средние отклонения значений  $pK_{a1}$  составляют  $\pm 0.01-0.03$ .

\*\* УФ-спектр в этилате натрия:  $\lambda_{\text{макс.}}$  255, 340;  $lg \epsilon$  4.25, 3.25.

групп NH, в области  $1680 \text{ см}^{-1}$  проявляется карбонильное поглощение. Заниженные значения частот валентных колебаний NH и CO групп свидетельствуют о том, что названные группы находятся в связанном состоянии, что является следствием участия их в образовании меж- и внутримолекулярных водородных связей [7]. Спектры валентных колебаний  $\text{SO}_2$  групп представлены двумя полосами в областях  $1360 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{SO}_2}^{\alpha}$ ) и  $1160 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{SO}_2}^{\beta}$ ) [8]. ИК-спектральный анализ полученных соединений позволил выявить влияние заместителей в бензольном кольце гидразидов (II) на характеристические колебания группы NH. Линейная корреляция частот валентных колебаний группы NH может быть представлена уравнением:

$$\nu_{\text{NH}} = 3349 - 55.14 \sigma; \quad r = 0.891, \quad s = 9.2.$$

В УФ-спектрах гидразидов (табл. 2) проявляется полоса бензольного поглощения, расположенная в области  $220\text{--}245 \text{ нм}$ . Введение в бензольное кольцо гидразидов (II) полярных заместителей ( $\text{OCH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ) приводит к смещению максимумов поглощения в длинноволновую область. Батохромное смещение полос поглощения гидразида *n*-нитробензолсульфогидразида щавелевой кислоты (№ 6) в среде этилата натрия по сравнению с максимумом поглощения этого соединения в этаноле на  $95 \text{ нм}$ , по-видимому, можно объяснить существованием азо-ацинитроформы.



Подобное красное смещение наблюдается и в спектрах поглощения замещенных амидов аренсульфогидразидов щавелевой кислоты. *n*- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNHCOCONHC}_6\text{H}_5$ , УФ-спектр,  $\lambda$ , *нм* ( $\lg \epsilon$ ): в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  260 (4.43), в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  430 (3.52). Очевидно, возникновение азо-ацинитроформы возможно при наличии свободного атома водорода при  $\beta$ -атоме азота сульфогидразидной группы. Высказанное предположение подтверждается тем, что УФ-спектры изопропилиденгидразида *n*-нитробензолсульфокислоты, не имеющего атома водорода при  $\beta$ -атоме азота, как в среде этанола, так и в этилате натрия остаются постоянными. *n*- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHN}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , УФ-спектр,  $\lambda$ , *нм*, ( $\lg \epsilon$ ): в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и в  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa})$  270 (4.00; 4.18).

Гидразиды (II) проявляют выраженную гипогликемическую и слабую антимикробную активность.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

УФ-спектры сняты на приборе СФ-4А в этаноле ( $c = 2 \cdot 10^{-3}\text{--}2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ ), ИК-спектры — на спектрофотометре UR-20 в КВг (концентрация веществ 0.5%). Константы ионизации определены методом потенциометрического титрования с использованием рН-метра рН-340 при  $25^\circ \pm 0.2$ . Измерительным электродом служил стеклянный, электродом сравнения — хлорсеребряный. Ежедневно осуществлялась калибровка электродной системы по стандартным буферным растворам. Значения  $pK_a$  обрабатывали статистически [9], погрешности подсчитаны с доверительной вероятностью 0.95. Измерения и расчет констант ионизации осуществлялись по методике [10].

Гидразид бензолсульфогидразида щавелевой кислоты (№ 1). К 2.72 г этилового эфира бензолсульфогидразида

щавелевой кислоты (I, R=H) в 50 мл этанола добавляют 1 г гидразин-гидрата и выдерживают при комнатной температуре в течение 12 часов. Разбавляют водой и подкисляют HCl (1 : 1) до pH  $\approx$  5. Осадок отфильтровывают и кристаллизуют. Выход 2.25 г. Аналогично получены гидразиды (№№ 2—6).

#### Литература

- [1] П. А. Петюнин, В. П. Черных, ЖОрХ, 3, 130 (1967). — [2] П. А. Петюнин, В. П. Черных, ЖОрХ, 3, 1832 (1967). — [3] П. А. Петюнин, В. П. Черных, И. П. Банний, Реакц. способн. орг. соед., 7, 162 (1970). — [4] П. А. Петюнин, В. П. Черных, И. П. Банний, ЖОрХ, 6, 1015 (1970). — [5] П. А. Петюнин, В. П. Черных, В. И. Макурина, Реакц. способн. орг. соед., 9, 153 (1972). — [6] Л. М. Батунер, М. Е. Позин. Математические методы в химической технике, изд. «Химия», Л. (1971). — [7] Н. Н. Дыханов, А. Б. Джиджелова, В. Д. Орлов. ЖФХ, 40, 2617 (1966). — [8] Л. Беллами. Инфракрасные спектры молекул, ИИЛ (1957). — [9] Н. П. Комарь, ЖАХ, 7, 325 (1952). — [10] А. Альберт, Е. Сержент. Константы ионизации кислот и оснований, изд. «Химия», М.—Л. (1964).

Поступило 26 XI 1973

Харьковский  
фармацевтический институт

---