

# **УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ**

**Том XLII, вып. 5**

**ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК**

**Киев — 1976**

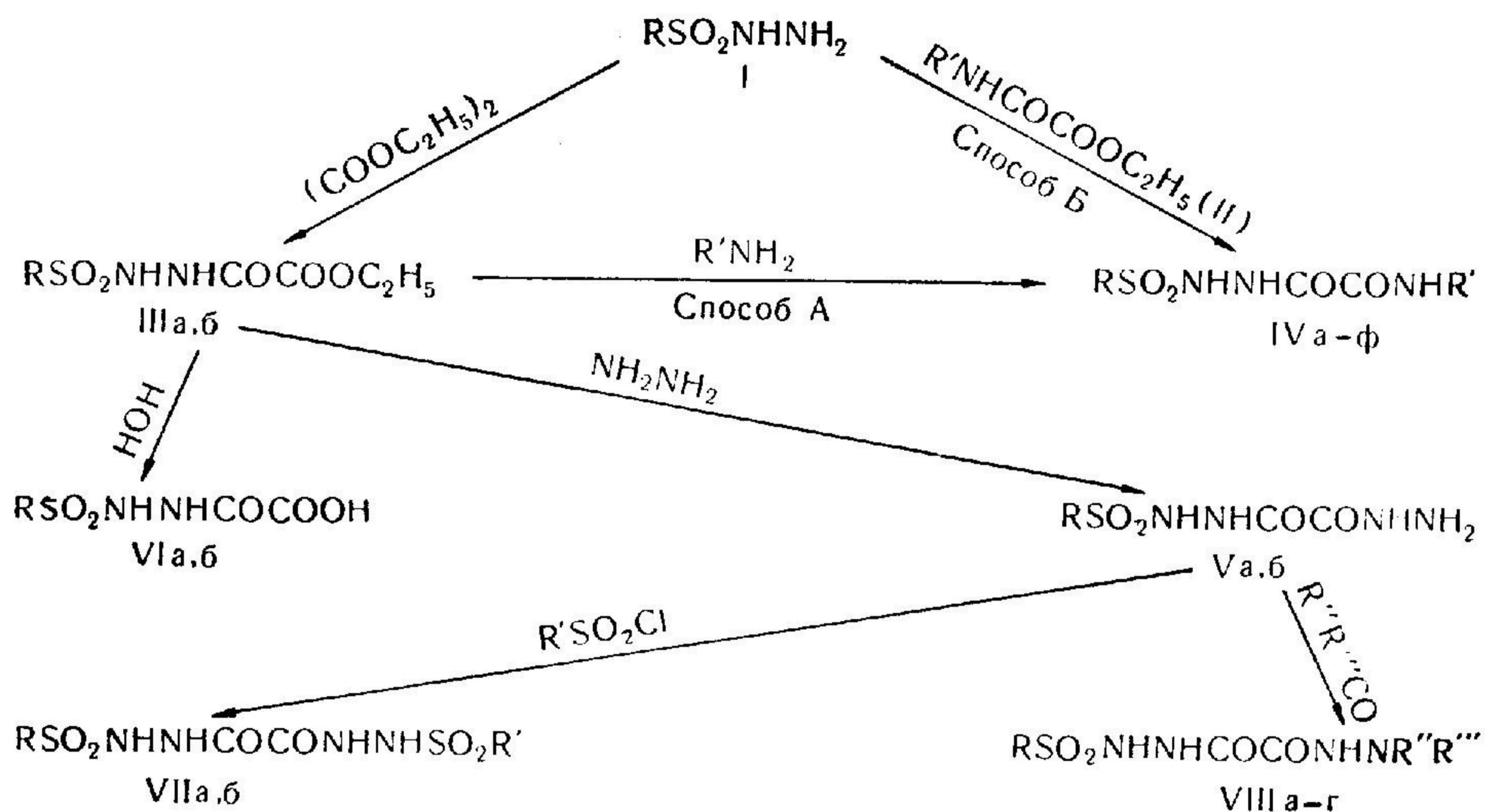
УДК 547.461.2

## **СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АРЕНСУЛЬФОГИДРАЗИДОВ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ**

**В. П. Черных**

Ранее была изучена реакция конденсации аренсульфамидов с диэтилоксалатом и эфирами оксаминовых кислот в присутствии метилата натрия [1—5]. Представлялось интересным распространить эту реакцию и на аренсульфогидразиды.





Опыты показали, что аренсульфогидразиды (I) в присутствии метилата натрия, так же как и аренсульфамиды, легко взаимодействуют с диэтилоксалатом с образованием этиловых эфиров аренсульфогидразидов щавелевой кислоты (III). При амидировании последних жирными аминами (способ А) с высокими выходами получены замещенные амиды аренсульфогидразидов щавелевой кислоты (IV). Эти же соединения получали также конденсацией натриевых солей аренсульфогидразидов эфирами оксаминовых кислот (способ Б).

Соединения IV (таблица) проявляют кислый характер за счет сульфогидразидной группы. Константы ионизации их меняются в пределах 8,53—9,27 единицы  $pK_a$  и зависят от природы заместителей в аренсульфонильной и в амидной частях молекулы. Используя уравнение Гаммета, влияние заместителей в амидной части соединений (IVe—л) можно охарактеризовать количественно и представить в виде математического выражения

$$pK_a = (9,13 \pm 0,02) - (0,453 \pm 0,05) \cdot \sigma, \quad (r = 0,989, s = 0,01).$$

Действуя на эфир III гидразин-гидратом в спиртовой среде при комнатной температуре, получили гидразиды аренсульфогидразидов щавелевой кислоты (V), которые с сульфохлоридами в пиридиновой среде и с карбонильными соединениями в растворе ДМФА дают бисаренсульфогидразиды щавелевой кислоты (VII) и гетерилиденгидразиды (VIII) соответственно. Эфиры (III) легко омыляются водными щелочами с образованием аренсульфогидразидов щавелевой кислоты (VI). Последние имеют две константы ионизации:  $pK_{a1}$  характеризует ионизацию карбоксильной группы,  $pK_{a2}$  — сульфогидразидной (см. таблицу).

Следует отметить, что аренсульфонилоксиаминовые кислоты [6], в отличие от аренсульфогидразидов щавелевой кислоты, не удается выделить в свободном виде при омылении соответствующих эфиров. Нестойкость первых объясняется влиянием близко расположенной акцепторной  $SO_2$ -группы. Введение гидразидной группы в кислоты (VI) уменьшает это влияние, что и обеспечивает стойкость этих кислот.

В ИК-спектрах соединений IV, VI и VIII наблюдаются полосы поглощения карбонильных групп, которые лежат в области  $1700 - 1720 \text{ см}^{-1}$ ; группа  $SO_2$  проявляется в области  $1350 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{SO_2}^{as}$ ) и  $1160 - 1180 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{SO_2}^s$ ). В области  $3200 - 3400 \text{ см}^{-1}$  имеются несколько полос, обусловленных, по-видимому, различными видами межмолекулярных водородных связей с участием групп NH.



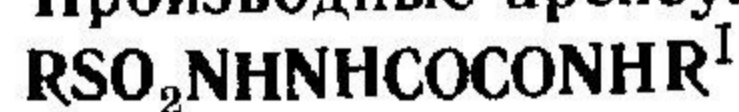
ИК-спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в КВг (конц. 0,5%), константы ионизации определены потенциометрическим методом в 60%-ном водном диоксане при 25° [7].

Этиловый эфир *n*-(*N*-ацетиламино)-бензолсульфогидразида щавелевой кислоты (IIIa). Получен по методу [8]. Выход 50%, т. пл. 196—197° (из водного метанола).

Найдено, %: N 12,93. C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S. Вычислено, %: N 12,76.

Этиловый эфир *n*-(*N*-метоксикарбониламино)-бензолсульфогидразида щавелевой кислоты (IIIб). Выход 61%, т. пл. 186—188° (из водного этанола).

Производные аренсульфогидразидов щавелевой кислоты (IV, V, VIII)



Соединение	Формула или название *	Выход, %	Т. пл., °C	Брутто-формула	Анализ N, %		pK <sub>a</sub> в 60%-ном водном диоксане
					Найдено	Вычислено	
	R <sup>I</sup>						
IVa	H	80	267—268	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S	18,74	18,66	8,89
IVб	CH <sub>2</sub> OHCH <sub>2</sub>	73	247—248	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S	16,31	16,27	8,75
IVв	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	64	232—233	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S	16,60	16,36	9,17
IVг	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	80	222—224	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S	15,84	15,72	9,19
IVд	цикло-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	46	258—260	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S	14,71	14,65	9,16
IVе	<i>n</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	51	234—235	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S	13,96	13,78	9,27
IVж	<i>m</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	42	238—239	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S	14,60	14,35	9,16
IVз	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	73	244—246	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S	14,91	14,88	9,11
IVи	<i>n</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	56	270—272	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S	13,68	13,64	9,08
IVк	<i>n</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	87	246—247	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> BrN <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S	12,15	12,30	9,03
IVл	<i>n</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	73	256—257	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub> S	16,90	16,62	8,83
IVм	H	93	249—250	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S	17,73	17,71	8,87
IVн	CH <sub>2</sub> OHCH <sub>2</sub>	69	224—225	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> S	15,70	15,55	8,85
IVо	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	71	221—223	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S	15,80	15,63	9,15
IVп	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	54	181—183	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S	15,30	15,04	9,17
IVр	цикло-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	63	230—231	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S	14,21	14,05	9,22
IVе	<i>n</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	58	216—217	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> S	13,36	13,26	9,00
IVт	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	49	244—245	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S	14,44	14,28	9,03
IVу	<i>m</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	50	230—231	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S	13,36	13,13	8,90
IVф	<i>n</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	61	255—256	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O <sub>8</sub> S	16,24	16,01	8,53
Va	NH <sub>2</sub>	49	225—227	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>5</sub> S	22,44	22,21	9,05
Vб	NH <sub>2</sub>	79	233—234	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub> S	20,86	21,14	8,95
VIa	NHSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHCOCH <sub>3</sub> - <i>n</i>	58	268—269	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	16,67	16,40	***
VIб	NHSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHCOOCH <sub>3</sub> - <i>n</i>	65	271—272	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> O <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	15,63	15,43	***
	R <sup>II</sup> R <sup>III</sup>						
VIIIa	5-Нитрофуруриден	67	250—251	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> S	19,34	19,17	—
VIIIб	2,3-Дигидроиндолон-2-илиден-3	84	286—288	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S	18,92	18,91	—
VIIIв	5-Нитрофуруриден	54	237—239	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> O <sub>9</sub> S	18,80	18,49	—
VIIIг	1-Метил-2,3-дигидроиндолон-2-илиден-3	91	260 (разл.)	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub> S	17,93	17,71	—

\* Для соединений IVa—л, Va, VIa, VIIIa, б R=*n*-CH<sub>3</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, для остальных R=*n*-CH<sub>3</sub>OOCNHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; \*\* Соединения IVб, н, Va, б кристаллизуют из воды; остальные — из водного ДМФА; \*\*\* Для соединения VIa pK<sub>a1</sub>=8,19, pK<sub>a2</sub>=10,02; для VIб pK<sub>a1</sub>=7,79, pK<sub>a2</sub>=9,62. Соединения IVa—д, м—р получены по способу А, остальные — по способу Б.



Найдено, %: N 12,47.  $C_{12}H_{15}N_3O_7S$ . Вычислено, %: N 12,17.

*n*-(N-Ацетиламино)-бензолсульфогидразидо-щавелевой кислоты (VIa). 0,01 г. моль эфира (IIIa) обрабатывают при 20° 5%-ным раствором щелочи 5 мин. Подкисляют HCl до кислой реакции и сушат. Выход 58%, т. пл. 212° (разл.).  $pK_{a_1}$  3,95;  $pK_{a_2}$  9,69.

Найдено, %: N 14,15.  $C_{10}H_{11}N_3O_6S$ . Вычислено, %: N 13,96.

*n*-(N-Метоксикарбониламино)-бензолсульфогидразидо-щавелевой кислоты (VIb). Выход 49%, т. пл. 205° (разл.).  $pK_{a_1}$  3,74;  $pK_{a_2}$  9,43.

Найдено, %: N 13,42.  $C_{10}H_{11}N_3O_7S$ . Вычислено, %: N 13,24.

Амиды (IV), гидразиды (V), бисаренсульфогидразиды (VII) и гидразоны (VIII) получали по общим методикам [1, 8].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Петюнин П. А., Черных В. П.—«Ж. орг. х.», 1966, т. 2, с. 285—288.
2. Петюнин П. А., Черных В. П.—«Ж. орг. х.», 1967, т. 3, с. 130—134.
3. Петюнин П. А., Черных В. П.—«Ж. орг. х.», 1967, т. 3, с. 863—867.
4. Петюнин П. А., Черных В. П.—«Ж. орг. х.», 1967, т. 3, с. 1832—1836.
5. Петюнин П. А., Черных В. П., Банный И. П.—«Ж. орг. х.», 1970, т. 6, с. 1015—1018.
6. Бурмистров С. И.—«Укр. хим. ж.», 1958, т. 24, с. 624—627.
7. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований, М.—Л., «Химия», 1964, 296 с. с ил.
8. Черных В. П., Валяшко Н. Н., Жан-Темирова Т. С., Петюнин П. А.—«Ж. физ. х.», 1972, № 7, с. 8—11.

Харьковский  
фармацевтический институт

Поступила  
21 января 1975 г.