

И. Я. ПОСТОВСКИЙ и И. Ф. ВЛАДИМИРЦЕВ

СВОЙСТВА И ПЛАНАРНОСТЬ НЕКОТОРЫХ АРИЛАМИНОНАФТОХИНОНОВ

(Представлено академиком В. М. Родионовым 23 II 1952)

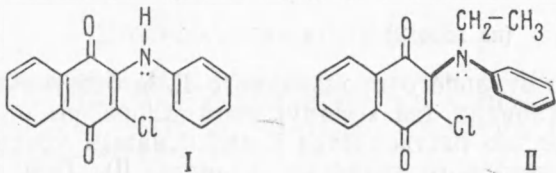
Недавно А. П. Киприанов и сотр. показали на примере ряда цианиновых красителей, какое большое влияние на свойства вещества оказывает N-метильная или этильная группы, если они обуславливают препятствия одноплоскостному (копланарному) расположению ядер (¹).

По сравнению с безалкильными аналогами такие вещества отличаются: 1) резко измененной окраской и смещенной полосой поглощения, 2) более низкой температурой плавления, 3) большей растворимостью в органических растворителях, 4) меньшей устойчивостью к щелочам и 5) повышенной чувствительностью растворов к действию света.

В ходе нашей работы в ряду нафтохинонов нам пришлось встретиться с некоторыми соединениями, своеобразные свойства которых мы склонны также отнести за счет особенности планарности молекулы, т. е. особенности расположения плоскостей циклов друг к другу.

Характерными соединениями здесь являются 2-анилино-3-хлорнафтохинон-1,4 (I) и 2-N-этиланилино-3-хлорнафтохинон (II); для краткости эти соединения мы назовем безэтильное производное (I) и этильное производное (II). Эти соединения уже упомянуты в литературе ⁽²⁾, однако их свойства, в особенности свойства соединения (II), слабо освещены.

Если построить модели соединений I и II с учетом сфер влияния атомов, то видно будет, что в этильном производном II фенильный остаток выведен из плоскости, занятой им в безэтильном производном I, и, будучи крайне ограниченным в возможности к вращению, оказывается как бы „защемленным“ между атомами хлора и этильной группой.



Отличаясь своей планарностью, эти очень близкие по строению соединения сугубо различны по своим свойствам, как это видно из данных табл. 1.

Эти резкие различия в свойствах, вызванные только замещением водорода у азота на этильный остаток, полностью напоминают изменения в свойствах цианиновых красителей, которые описывают А. П. Киприанов и сотр. В этих красителях такое же введение алкилов обу-

Таблица 1

Свойства соединений I и II

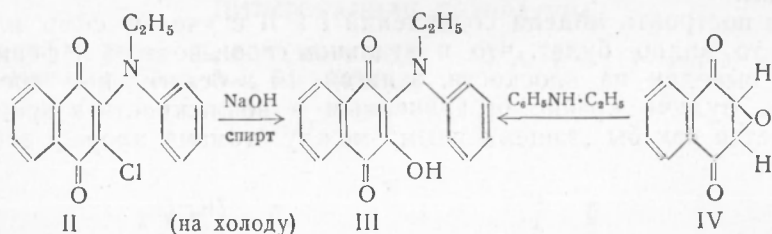
Вещество	Цвет кристаллов	Цвет растворов в бензоле	Т. пл. в °	Растворимость в бензоле и спирте	$E_{1\%}^{1\text{см}}$ в в	$\lambda_{\text{макс}}$ в мμ
I	Красный	Оранжевый	209—210	Оч. трудно	—0,248	478
II	Коричнево-фиолетовый	Темносиние-фиолетовый	94—95	Оч. легко	—0,152	540

* Потенциалы полувольты ($E_{1\%}^{1\text{см}}$) относительно н. к. э. определены в буферном растворе состава: 0,1 N CH_3COOH и 0,1 N CH_3COONa в 75% этиловом спирте.

** Определено в 10^{-5} мол/л спиртовом растворе.

словливает появление пространственных помех и выведение ядер из одной плоскости.

В нашем случае появление пространственных помех, „закручивание“ колец по отношению друг к другу, в этильном производном II приводит и к значительным изменениям химических свойств. Так, в этом соединении атом хлора оказывается гораздо более реакционноспособным, чем в безэтильном производном I, и легко обменивается на гидроксил. Достаточно оставить этильное производное на несколько минут в спиртово-щелочном растворе при комнатной температуре, как происходит резкое изменение цвета от синего до темнокоричневого. При подкислении из такого раствора почти с количественным выходом выпадает осадок, который после перекристаллизации представляет собой темносиние кристаллы с т. пл. 151—152°. Вещество оказалось 2-окси-3-этиланилинонафтохином-1,4 (III) (вычислено %: N 4,77; найдено %: N 4,79). Это новое соединение было идентифицировано сопоставлением с продуктом, полученным нами синтезом из 2,3-оксо нафтохинона-1,4 (IV) ⁽³⁾ взаимодействием с N-этиланилином в спиртовой среде (выход $\approx 60\%$). По свойствам и температуре плавления смешанной пробы синтезированный продукт оказался тождественным с продуктом гидролиза



В отличие от этильного производного II, в безэтильном производном I в этих условиях (на холоду) атом хлора не обменивается на гидроксил. Вещество растворяется с интенсивным красно-фиолетовым цветом (цвет спиртового раствора вещества II). При нейтрализации кислотой из таких растворов выпадает неизменный анилид. Зато при кипячении щелочного раствора протекает реакция гидролитического расщепления и с хорошим выходом получается уже описанный в литературе 2-окси-3-хлорнафтохинон-1,4 с т. пл. 213—214° ⁽⁴⁾ *.

* Аналогичное наблюдение о гидролизе было сделано еще в лаборатории Вл. В. Марковникова О. Миллером, когда он нагревал 3-бром-2-анилинонафтохинон-1,4 с водной щелочью ⁽⁶⁾.

Еще более наглядным становится различие в свойствах веществ I и II при освещении их растворов.

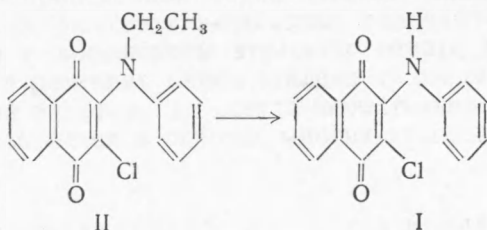
При стоянии на солнечном свете темносине-фиолетовый раствор этильного производного II постепенно светлеет и через несколько часов становится оранжевым, после чего дальнейшее облучение не вызывает заметного изменения окраски раствора. После облучения в пробе была снята полярограмма, которая показала, что $E_{1/2} = -0,345$ в вместо $-0,152$ в до облучения, что говорит о резком изменении состава раствора.

Напротив, оранжевый раствор безэтильного соединения I, освещенный в тех же условиях, не изменяет свой цвет, соответственно и полярограмма пробы не указывает на какие-либо существенные изменения состава раствора ($E_{1/2} = -0,345$ в в начале и в конце опыта).

В опыте 50 мг этильного производного II были растворены в кварцевой колбе в 100 мл этилового спирта. После освещения на солнечном свету в течение 20 час. растворитель был отогнан до объема в 5 мл. При охлаждении раствора выпали кристаллики красного цвета. Выход 32 мг, т. пл. 208—210°.

При исследовании этого вещества оказалось, что оно представляет собой безэтильное соединение I. Проба смешения выделенного вещества с 2-анилино-3-хлорнафтохиноном-1,4 (¹) не дала депрессии температуры плавления.

Таким образом, при освещении раствора вещества II, строение которого характеризуется наличием своеобразных пространственных помех, происходит отщепление N-этильной группы с образованием вещества с менее затрудненной планарностью.



Фотореакция протекает также в бензоле, но медленно и с плохим выходом чистого I, в четыреххлористом углероде она проходит очень быстро, а в хлороформе очень медленно.

Механизм этой своеобразной фотореакции должен быть еще подробнее изучен на соединениях с аналогичным строением*.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
18 I 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Киприанов и И. К. Ушенко, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 492 (1950). ² Виш-Ної, Chem. Abn., 40, 2449 (1946). ³ Л. А. Шукина, А. С. Хохлов и М. М. Шемякин, ЖОХ, 21, 921 (1951). ⁴ Graebe, Lieb. Ann., 149, 14 (1869). ⁵ О. Миллер, ЖРФХО, 16, 414 (1884).

* Факт отщепления этильной группы под действием света в различных растворителях позволяет думать, что этильная группа отщепляется в виде свободного радикала.