

А. КОРОЛЕВ и И. БИЛИК

ИССЛЕДОВАНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ АСИММЕТРИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЫ

(Представлено почетным академиком М. А. Ильинским 25 VII 1940)

Выводы ряда исследователей [Портер и Ириг (1), Морган и Скиннер (2), Валлах, Брод и Адамс (3) и др.] в вопросе разности адсорбции оптически деятельных красителей оптически деятельным адсорбентом—тканью животного происхождения—противоречивы. В свете работы Караганис и Кумолос (4), показавших возможность разделения рацематов на примере триэтилендиаминхромхлорида помощью (+) или (—) форм кварца, вышеуказанное противоречие кажется особо интересным.

С этой последней точки зрения казалось вероятным ожидать разность в адсорбции антиподов вне зависимости от того, справедлива или ошибочна точка зрения сторонников солеобразования между красителем и белком при крашении.

Нами проведено исследование на антиподах бис (2-нитро—2'-амино—6,6'-диметилбифенил)азо-ди-2,2'-нафтилкарбамид—5,5'-диокси-7,7'—дисульфокислоты. Полученные нами антиподы красителя при их многократном и самом тщательном испытании не показали различия в скорости выбирания их из раствора шелком и шерстью. Растительное волокно так же безразлично относилось к растворам отдельных антиподов.

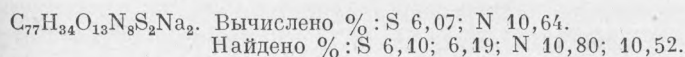
Краситель получен из 6-амино—6'-нитро—2,2'-диметилбифенила (I) и ди-2,2'-нафтилкарбамид—5,5'-диокси-7,7'-дисульфокислоты (II).

Синтез амина проведен по следующей схеме: 2-ацетаминотолуол→3-нитро—2-под-толуол→6,6'-динитро—2,2'-диметилбифенил→6-амино—6'-нитро—2,2'-диметилбифенил.

Амин (I) помощью *d*-винной кислоты разделен на антиподы со следующими показателями: правая форма (I)—т. пл. 122—123°. 0,1 г в 2 мл норм. HCl и 8 мл воды (*l* = 1 дм), $\alpha_D^{20} = +0,62^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +62^\circ$. Левая форма (I)—т. пл. 122—123°. 0,1 г в 2 мл норм. HCl и 8 мл воды (*l* = 1 дм); $\alpha_D^{20} = -0,62^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -62^\circ$.

Правый и левый антиподы амина (I) диазотировались и сочетались с азосоставляющей (II).

Получены антиподы красителя бис (2-нитро—2'-амино—6,6'-диметилбифенил) азо-ди-2,2'-нафтилкарбамид—5,5'-диокси-7,7'-дисульфокислоты (III).



В свете работ, опубликованных в 1939 г. Ф. Кегль и Г. Эркслебен (5), представляется особо интересным открыть разность адсорбции оптически

деятельного красителя с здоровой и раковой клетками, так как, как показала работа вышеуказанных авторов, раковая клетка утратила способность построения структурного белка из аминокислот *l*-конфигурации. В белковых телах опухолей, в отличие от белковых тел нормальных тканей, лейцин, лизин, валин и глутаминовая кислота находятся в виде *d*-аминокислоты, белки опухолей являются частично рацемизированными белками. В протеине белковой опухоли *l*-цепочки нормального белка прорываются во многих местах *d*-конфигурациями.

Правый и левый антиподы описанного выше красителя (III) обнаруживают в водном растворе явление мутаротации. Вращение каждого из антиподов, будучи измерено тотчас же после окончания сочетания, составляет величину $[\alpha]_D^{20}$ около 8 000—10 000° и через некоторый отрезок времени, зависящий в большой мере от рН среды и температуры, возрастает до величины $[\alpha]_D^{20}$ = около 31 500°.

а) Концентрация красителя, измеряемая нами помощью колориметра, в течение нарастания угла вращения раствора красителя остается постоянной величиной.

б) Кривая адсорбции в видимой части спектра красителя с углом минимум и того же красителя с углом максимум повторяют одна другую.

в) Кривая мутаротации строго следует закону мономолекулярной реакции.

Время нарастания угла максимум

при рН—10,64 и температуре 20° около 24 часов
при рН—10,64 и температуре 60° около 1/2 часа
при рН— 9,98 и температуре 20° около 20 часов
при рН— 8,40 и температуре 20° около 1/2 часа

Прибавление отдельных электролитов влияет на скорость мутаротации. Прибавление электролитов к раствору красителя с углом максимум не изменяет величину угла вращения.

Краситель, достигший угла вращения максимум, будучи коагулирован, отделен от жидкой фазы и снова растворен, имеет угол вращения максимум.

Наиболее интересным стал вопрос о том, является ли наблюдаемая нами мутаротация частным случаем для описанного выше красителя (III) или же это явление общее. С этой целью был обследован ряд других красителей.

Красители были получены из диазония оптически деятельного амина (I) с 1,8-аминоокси-3,6-дисульфокислотой нафталина (кислотой Аш), из диазония оптически деятельного амина (I) с 2-амино-5-окси-7-сульфокислотой нафталина (кислотой J), а также из диазония правого антипода оптически деятельной аминотиндальной кислоты и азосоставляющей (II).

Во всех этих случаях мы имели дело со значительно меньшими углами вращения, чем то было наблюдаемо для красителя из амина (I) и азосоставляющей (II). Работа с большими концентрациями красителя была затруднена отсутствием в нашем распоряжении мощных источников монохроматического света. Все это не позволило ни ответить на поставленный выше вопрос, ни попытаться объяснить причину наблюдаемой мутаротации.

Исключительная сложность молекулы красителя позволяет лишь осторожно высказать некоторые соображения.

Причиной наблюдаемой нами мутаротации не может быть, как нам кажется в свете всего вышеизложенного, переход диазооксидной—диазоамидной систем в азосистему; переход азосистемы в гидразосистему; переход амидосистемы в имидольную систему и другие таутомерные пре-

вращения. Все эти допущения противоречат фактам (а) и (б); мало правдоподобно допущение перехода моноазокрасителя в бис-азокраситель и обратно—последнее противоречит фактам (б) и (в); трудно допустить, чтобы здесь имел место переход коллоидного раствора ближе к истинному раствору и это последнее обуславливало бы мутаротацию. Наблюдение противоречит этому допущению—при стоянии раствора красителя последний медленно коагулирует. Обратно, допущение того, что мутаротация—следствие перехода истинного раствора или близкого к таковому к раствору коллоидному противоречит факту (в).

Последнее из сделанных нами допущений—переход цис-азосоединения в транс-азосоединение, как причина мутаротации, не противоречит, видимо, ни одному из вышеизложенных в небольшом количестве фактов.

Обратный переход является менее вероятным, судя по работам Ганч⁽⁶⁾, Кук⁽⁷⁾ и другим работам в области исследования взаимного превращения цис- и транс-форм азосоединений.

Научный институт органических полупродуктов и
красителей им. К. Е. Ворошилова

Поступило
30 VII 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Porter a. Ihrig, Amer. Chem. Soc., 45, 1990 (1923). ² Morgan a. Skinner, Journ. Chem. Soc., 127, 1731 (1925). ³ Vallage, H. Brode a. R. Adams, Amer. Chem. Soc., 48, 2193 (1926). ⁴ G. Karagunes a. G. Cuomolos, Nature, 142, 162 (1938). ⁵ F. Kögl, H. Erxleben, ZS. physiol. Chemie, 258, 57 (1939). ⁶ Н. В. Сиджвик, Природа связей в химических соединениях, стр. 165 (1936). ⁷ А. Н. Соок, Journ. Chem. Soc., 876 (1938).