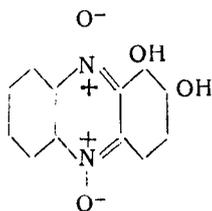


А. И. КИПРИАНОВ, С. Б. СЕРЕБРЯНЫЙ и В. П. ЧЕРНЕЦКИЙ

СТРОЕНИЕ ИОДИНИНА

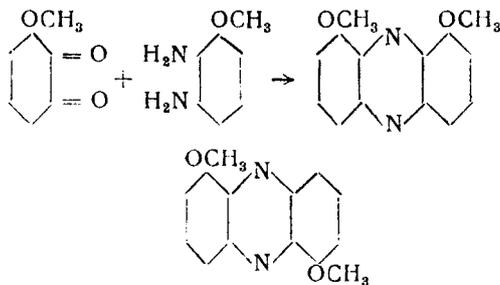
(Представлено академиком В. М. Родионовым 10 X 1949)

Иодинину — пигменту *Chromobacterium iodinum* — приписывалось ранее (1), на основании его состава, свойств и сходства спектра поглощения со спектром поглощения ализарина, строение N,N'-диоксида 1,2-диоксифеназина:



Более поздние исследования (2) показали неправильность такого предположения, так как синтетический 1,2-диоксифеназин не оказался идентичным с препаратом, полученным каталитическим восстановлением иодинина. Недавно установлено, что иодинин не является также производным 1,3-диоксифеназина (3) или 1,4-диоксифеназина (4). Таким образом, две окси-группы в молекуле иодинина должны, повидимому, находиться в двух разных бензольных кольцах.

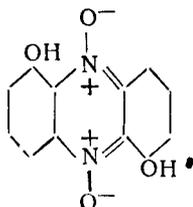
Клемо и Дэглиш (3) осуществили конденсацию 3-метокси-*o*-хинона с 3-метокси-*o*-фенилендиамином, которая дает два продукта: 1,5- и 1,8-диметоксифеназины:



и показали, что один из двух полученных изомеров, а именно, изомер с т. пл. 245—246° (желтые иглы), не дает депрессии с диметоксифеназином, полученным восстановлением и метилированием иодинина.

Остался нерешенным вопрос, какое именно строение принадлежит изомеру с т. пл. 245—246°, является ли он 1,5- или 1,8-диметоксифеназином?

Нами этот вопрос решен. Мы показали, что диметоксифеназин Клемо и Дэглиша с т. пл. 245—246° является 1,5-диметоксифеназином и что иодинину отвечает формула:



Установлено это было следующим путем. При синтетической работе по исследованию аналогов пиоцианина, которую мы ведем уже несколько лет (5), мы, независимо от работы Клемо и Дэглиша, о которой мы не были в то время осведомлены, провели ту же конденсацию 3-метокси-*o*-хинона с 3-метокси-*o*-фенилендиамином. В отличие от английских авторов, мы разделили два полученных изомерных диметоксифеназина не хроматографически, а через пикраты.

Способ этот весьма удобен, так как один из изомеров дает в спиртовом растворе хорошо кристаллизующийся пикрат с т. пл. 258° с разложением (температуры плавления здесь и далее даются неисправленные), тонкие темнокрасные иглы, тогда как пикрат второго изомера не выпадает из спиртового раствора. Из пикрата с т. пл. 258° с разложением был выделен чистый диметоксифеназин с т. пл. 280° в виде желтых длинных нитеподобных игл (у Клемо и Дэглиш 253—254°, желтые иголки, подобные волоскам).

Найдено %: N 11,58
 $C_{14}H_{12}O_2N_2$. Вычислено %: N 11,66

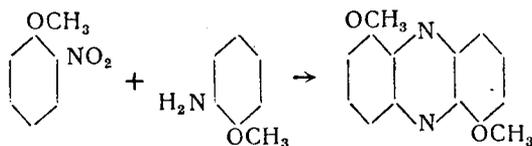
Из маточника от первого пикрата получен второй изомерный диметоксифеназин с т. пл. 250—251° — желтые иглы (у Клемо и Дэглиш 245—246°, желтые иглы).

Найдено %: N 11,72
 $C_{14}H_{12}O_2N_2$. Вычислено %: N 11,66

Для того чтобы установить строение каждого из этих двух изомеров, мы осуществили конденсацию *o*-нитроанизола с *o*-анизидином под действием порошкового едкого кали. После отгонки водяным паром летучих продуктов из остатка соляной кислотой был извлечен диметоксифеназин, который, будучи перекристаллизован из спирта, имел вид мелких желтых игл с т. пл. 251°.

Найдено %: N 11,53
 $C_{14}H_{12}O_2N_2$. Вычислено %: N 11,66

Этот препарат мог иметь только строение 1,5-диметоксифеназина:

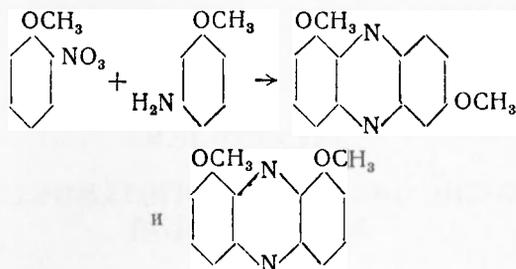


Он не дал депрессии в смешанной пробе со вторым изомером диметоксифеназина с т. пл. 251°, описанным выше.

Таким образом, было установлено, что диметоксифеназин с т. пл. 251° (245—246° по Клемо и Дэгглишу) является изомером 1,5. Тем самым однозначно определяется строение иодинина.

То, что строение диметоксифеназина с т. пл. 251° было определено правильно, мы подтвердили еще одной конденсацией.

o-нитроанизол и *m*-анидин при действии порошкового едкого кали конденсируются в два диметоксифеназина — 1,6 и 1,8:



Реакция была проведена нами и продукты разделены фракционированной кристаллизацией из лигроина. Один из полученных диметоксифеназинов представлял собой светложелтые иглы с т. пл. 174°.

Найдено %: N 11,60

$C_{14}H_{12}O_2N_2$. Вычислено %: N 11,66

Второй имел вид тонких желтых игл с т. пл. 259—260°.

Найдено %: N 11,58

$C_{14}H_{12}O_2N_2$. Вычислено %: N 11,66

Этот второй изомер не дал рессидеп с диметоксифеназином с т. пл. 260°, полученным ранее из 3-метокси-*o*-хинона и 3-метокси-*o*-фенилендиамина. Следовательно, он мог быть только 1,8-диметоксифеназином. В таком случае для диметоксифеназина с т. пл. 174° остается вторая возможная структура изомера 1,6, а для диметоксифеназина с т. пл. 251° только структура изомера 1,5.

Институт органической химии
Академии наук УССР

Поступило
3 X 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ G. Clemo and H. McIlwain, Journ. Chem. Soc., 479 (1933). ² В. Hegedus, Chem. Absr., 41, 6262 (1947). ³ G. Clemo and A. Daglish, Nature, 162, 776 (1948). ⁴ P. Slack and R. Slack, Nature, 160, 437 (1947). ⁵ А. И. Киприанов и С. Б. Серебряный, Сборн. научн. раб. Ин-та орган. хим. АН УССР, 13, 89 (1947).

ПОПРАВКА

Первую фразу последнего абзаца следует читать:

Этот второй изомер не дал депрессии с диметоксифеназином с т. пл. 260°, полученным ранее из 3-метокси-*o*-хинона и 3-метокси-*o*-фенилендиамина.