

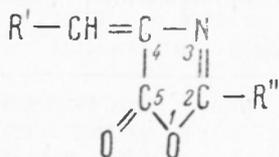
Ю. Н. ШЕЙНКЕР и Б. М. ГОЛОВНЕР

**УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ
НЕНАСЫЩЕННЫХ ОКСАЗОЛИНОВ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 30 IV 1951)

Насыщенные оксазолины, как известно (1), не имеют характерных полос в ультрафиолетовых спектрах. Наличие семициклической двойной связи в ненасыщенных оксазолинах в положении 4 создает

систему сопряженных связей типа $C = \overset{\text{N} = \text{C}}{\underset{\text{C} = \text{O}}{\text{C}}}$, что вызывает появление интенсивных полос поглощения. Природа заместителей в ненасыщенных оксазолинах общей формулы



должна существенно влиять на положение полос поглощения в спектре. В данной работе были получены ультрафиолетовые спектры 16 соединений из класса 2-фенил-4-замещенных метиленоксазолин-5-онов*, в которых при метиленовом атоме углерода находились следующие группы:

I CH₃—; II Cl—; III HO—; IV KO—; V C₂H₅O—; VI NH₂—;

VII C₂H₅OCOCH₂NH—; VIII $(\text{CH}_3)_2\overset{\text{SH}}{\underset{\text{COOC}_2\text{H}_5}{\text{C}}}-\text{CH}-\text{NH}-$; IX C₆H₅NH—;

X HS—; XI KS—; XII CH₃S—; XIII C₆H₅CH₂S—;

XIV $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{N}-\text{C}=\text{CH}-\text{S}-}{\underset{\text{O}=\text{C}}{\text{C}}}-$; XV $\text{CH}_3\text{CONH}\overset{\text{CH}_2-\text{S}-}{\underset{\text{COOH}\cdot\text{C}_5\text{H}_5\text{N}}{\text{CH}}}-$; XVI $\overset{\text{CH}_2-\text{S}-}{\underset{\text{COOH}\cdot\text{C}_5\text{H}_5\text{N}}{\text{CH}}}-\text{NH}-$

* Синтез большинства препаратов был выполнен В. И. Майминдом, некоторые препараты были синтезированы И. Т. Струковым и А. С. Елиной.

Ультрафиолетовые спектры некоторых из этих соединений были уже получены ранее (1), однако мы сочли целесообразным повторение этих измерений с тем, чтобы получить все спектральные данные в одинаковых условиях (в частности, с использованием одного растворителя).

Для всех этих соединений характерно наличие в спектре обычно двух интенсивных полос поглощения, причем более интенсивной и

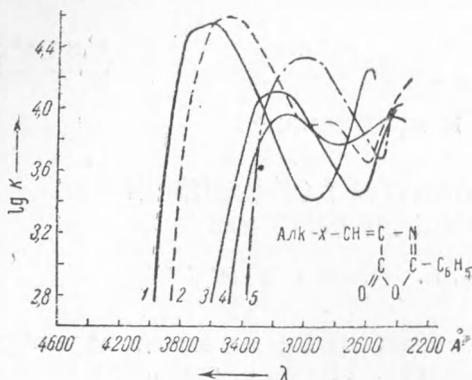


Рис. 1. X означает: 1 — S—; 2 — NH—; 3 — O—; 4 Cl—; 5 CH₃

четко выраженной является длинноволновая полоса. Оказалось, что положение и интенсивность этих полос существенно зависят от характера первого атома заместителя R', связанного непосредственно с метиленовым атомом углерода. Это иллюстрируется данными табл. 1 и рис. 1.

Как видно из этих данных, замена углерода на хлор, кислород, азот, серу сопровождается систематическим смещением первой полосы поглощения в сторону более длинных волн и тенденцией к повышению ее интенсивности.

Эти интенсивные полосы поглощения для рассматриваемых оксазолинонов связаны именно с системой связей метиленоксазолинового цикла. Во всех случаях, когда происходит размыкание цикла, исчезают и эти полосы. Так, это имело место в наших опытах при растворении меркаптометиленоксазолинона и его калиевой соли в спирте, при котором происходило размыкание оксазолинового цикла.

Таблица 1

R'	1-я полоса		2-я полоса	
	$\lambda_{\text{макс}}$ в Å	lg K	$\lambda_{\text{макс}}$ в Å	lg K
CH ₃ ⁻	3050	4,3	2400	4,0
Cl ⁻	3150	4,0	2450	4,0
Алк—O ⁻	3200	4,1	2400	3,9
Алк—NH ⁻	3450	4,5	2800	3,9
Алк—S ⁻	3600	4,6	2600	4,2

В связи с этим ультрафиолетовые спектры могут быть использованы для решения структурных вопросов в тех случаях, когда возникает сомнение в наличии в данной молекуле метиленоксазолиновой группировки.

В свое время отсутствие реакций на сульфгидрильную группу в эфирах пеницилленовых кислот послужило основанием для рассмотрения их как тиазолидин-оксазолиновых производных (с насыщенным оксазолиновым циклом), что, однако, было в дальнейшем опровергнуто с помощью полярографических и спектральных данных на примере эфиров бензилпеницилленовой кислоты (2).

Наличие в спектре этилового эфира фенолпеницилленовой кислоты (VIII) четко выраженной полосы, отвечающей N-замещенным метиленоксазолиномам ($\lambda_{\text{макс}} = 3450 \text{ Å}$, $\lg K = 4,3$), подтверждает еще раз и на примере этого соединения наличие метиленоксазолиновой группировки в пеницилленовой кислоте.

Строение пиридиновых солей производных цистемина (XV) и (XVI) было подтверждено нами с помощью спектров этих соединений, причем для первого соединения полоса поглощения отвечала S-замещенному метиленоксазолинону ($\lambda_{\text{макс}} = 3600 \text{ \AA}$), а для второго имелись две полосы, отвечающие как N-, так и S-замещенному ($\lambda_{\text{макс}} = 3450 \text{ \AA}$ и $\lambda_{\text{макс}} = 3600 \text{ \AA}$).

Далее, близость спектров 2-фенил-4-метилмеркаптометиленоксазолинона (XII), полученного впервые по оригинальному способу, и 2-фенил-4-бензилмеркаптометиленоксазолинона (XIII), полученного по опубликованному способу, позволила сделать вывод о соответствии синтезированного вещества ожидаемому (3).

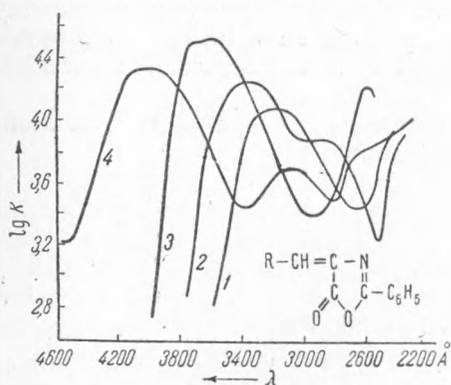


Рис. 2. R означает: 1 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$; 2 $\text{KO}-$; 3 $\text{CH}_3\text{S}-$; 4 $\text{KS}-$.

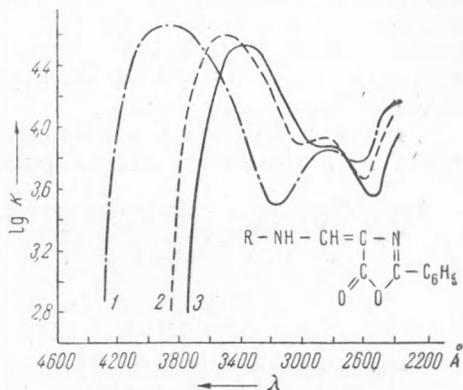


Рис. 3. R означает: 1 C_6H_5- ; 2 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCH}_2-$; 3 $\text{H}-$.

Во всех подобных случаях спектральные данные указывают не только на наличие или отсутствие в молекуле метиленоксазолиноновой группировки, но и на то, с каким атомом связана метиленовая группа в положении 4.

Однако положение характерных для метиленоксазолиноновой группы полос поглощения зависит не только от характера этого атома, но и от природы всего радикала, в состав которого входит данный атом.

Так, замена алкильной группы на атом металла в оксипроизводных (V и IV) смещает длинноволновую полосу поглощения в сторону длинных волн на 250 \AA ; подобная же замена в меркаптопроизводных (XII и XI) вызывает смещение на 400 \AA .

Еще более сильный эффект проявляется при замене алкильной группы на группу с системой сопряженных двойных связей. Так, введение вместо алкильного остатка фенильной группы в N-замещенные метиленоксазолиноны (IX) приводит к сдвигу полосы на 450 \AA ; подобная замена алкильной группы на метиленоксазолиноновую в S-замещенных метиленоксазолинонах (XIV) сдвигает полосу поглощения на 600 \AA в сторону длинных волн.

Наоборот, введение вместо алкильной группы атома водорода вызывает сдвиг полосы в противоположном направлении — небольшой для аминопроизводных ($\sim 50 \text{ \AA}$) (VI) и весьма существенный для меркаптопроизводных ($\sim 200 \text{ \AA}$) (X) (см. рис. 2 и 3).

Замена алкильного остатка на атом металла или группы с системой сопряженных связей, повидимому, облегчает смещение электронного облака молекулы по цепи сопряженных связей, что вызывает соответствующий эффект в спектрах.

Более коротковолновая полоса в спектрах оксазолинонов отлична по своему поведению от длинноволновой. Для нее характерна мень-

шая чувствительность к изменению природы атома, связанного с метиленовой группой, и особенно к изменению строения остальной части радикала при постоянстве этого атома.

Так, независимо от строения радикала, она сохраняет в аминометиленоксазолинонах свое постоянное положение в области 2800 Å (рис. 3), в ряде меркаптопроизводных 2600 Å.

Экспериментальная часть

Спектры поглощения снимались на кварцевом спектрографе ИСП-22. Источник излучения — криптоновая лампа СВД. Вещества снимались в спиртовых растворах, в некоторых случаях использовались растворы в CCl_4 . Концентрации 0,01—0,001 М/л. Кривые строились по методу точек равных почернений. Марки почернения наносились с помощью вращающегося спектра, фотометрирование производилось на микрофотометре МФ-2.

Авторы выражают благодарность проф. А. Я. Берлину и В. И. Майминду за ценное обсуждение ряда вопросов.

Всесоюзный научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт
им. С. Орджоникидзе

Поступило
5 III 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ The Chemistry of Penicillin, 1949, p. 387. ² A. H. Livermore and F. Carpenter, Journal Chem. Biol., 175, 721 (1948). ³ А. Я. Берлин, В. И. Майминд и Ю. Н. Шейнкер, ДАН, 72, № 5 (1950).