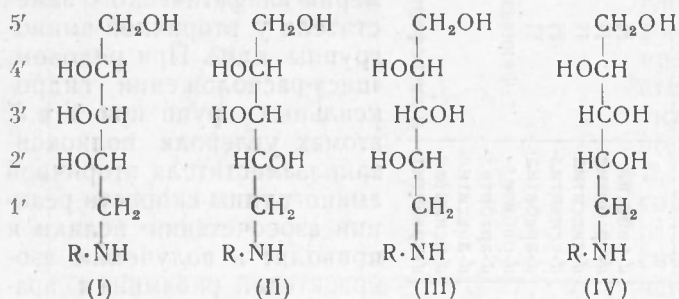


В. М. БЕРЕЗОВСКИЙ и Е. П. РОДИОНОВА

**О ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ЗАТРУДНЕНИЯХ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ
СТЕРЕОИЗОМЕРНЫХ N-ПОЛИОКСИАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ
o-АМИНОАЗОКРАСИТЕЛЕЙ**

(Представлено академиком В. М. Родионовым 8 X 1952)

N-полиоксиалкилзамещенные ароматических аминов, глюкамины, с рибитильными (I) и арабитильными (II) остатками известны для производных ксилитинов. Нами получены стереоизомерные соединения с ксилитильными и ликситильными заместителями путем конденсации 3,4-диметиламинобензола с *d*-ксилозой и *d*-ликсозой в соответствующие N-глюкофуранозиды по реакции Сорокина (1), которые затем каталитическим гидрированием со скелетным никелевым катализатором переведены в 3,4-ксилил-*d*-ксиламин (III) и 3,4-ксилил-*d*-ликсамин (IV). Таким образом, мы имели в своем распоряжении 4 стереоизомерных N-полиоксиалкилзамещенных ароматических аминосоединения, различающихся между собой «цис»- и «транс»-расположением гидроксильных групп при 2' и 3' атомах углерода.



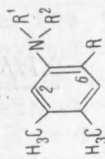
С целью получения азокрасителей соответствующих глюкаминов проведено азосочетание с солями фенилдиазония и *p*-нитрофенилдиазония. Так как *p*-положение ароматического ядра замещено метильной группой, то образование связи С—N возможно только в *o*-положении к аминогруппе, т. е. в положении 2 и 6, причем подвижность атома водорода положения 6 усилена *p*-ориентирующим влиянием метильной группы положения 3. При получении *d*-азорибамин изомерный 2-фенилазо-3,4-диметилфенил-*d*-рибамин образуется только с выходом 6% (2), а 6-фенилазо-3,4-диметилфенил-*d*-рибамин с выходом 92%. Если в качестве диазосоставляющей применить значительно более реакционный диазо-*p*-нитробензол, то выход изомерного 2-нитрофенилазокрасителя повышается до 15% (2), но все же остается на низком уровне. Кроме того, при более высоком значении рН среды возможно возникновение более лабильной связи N—N с образованием диазоиминосоединений.

Нами показано, что при одном и том же значении рН среды стереоизомерные глюкамины имеют двойственную реакционность при азо-

сочетании, что приводит к образованию различных конечных продуктов. Так, при pH между 2,8 и 4 образуется фенилазорибамин (V) и фенилазоликсамин (VII), в то время как при pH 2,8 и выше образуется диазоиминосоединение арабинамина (XI), а при pH 4 смесь диазоиминосоединения ксил-амина (XIII) и фенилазоксил-амина (VIII). В сильной минерально кислой среде образуется нитрофенилазорибамин, но арабинамин почти не дает нитроазокрасителя (IX) (12%), образую, главным образом, диазоиминосоединение (XIV) (82%).

Таблица 1

Азосоединения и диазоиминосоединения стереоизомерных глюкозинов



Вещество	Заместители			Т. пл. в °	Анализ		
	R	R ¹	R ²		формула	выч. % N	найд. % N
V	Фенилазо-	<i>d</i> -рибитил-	H	174—175	$C_{19}H_{25}O_4N_3$	11,69	(³)
VI	"	<i>d</i> -арабитил-	H	203—204	То же	11,69	11,39
VII	"	<i>d</i> -ликситил-	H	136—136,5		11,69	11,43
VIII	"	<i>d</i> -ксилитил-	H	139,5—140		11,69	11,81
IX	"	<i>d</i> -арабитил-	H	197—198		13,86	13,39
X	<i>n</i> -нитрофенилазо-	<i>d</i> -рибитил-	Фенилазо-	135,5 с разл.	$C_{19}H_{24}O_6N_4$	11,69	11,85
XI	"	<i>d</i> -арабитил-	"	160,8	$C_{18}H_{25}O_4N_3$	11,69	11,71
XII	"	<i>d</i> -ксилитил-	"	144	То же	11,69	11,21
XIII	"	<i>d</i> -ксилитил-	"	112		11,69	12,01
XIV	"	<i>d</i> -арабитил-	<i>n</i> -нитрофенилазо-	182,5	$C_{19}H_{24}O_6N_3$	13,86	14,07

двоиственную реакцию стереоизомерных глюкозинов мы связываем с изменением скорости реакции замещения в ядро из-за пространственных затруднений, вследствие чего начинает преобладать побочная реакция замещения атома водорода вторичной аминогруппы с образованием диазоиминосоединения.

Единственным препятствием для нормального азосочетания является только стереоизомерия алифатического заместителя у вторичной аминогруппы ядра. При рядовом, «цис»-расположении гидроксильных групп при 2' и 3' атомах углерода полиоксидальзаместителя вторичной аминогруппы скорости реакции азосочетания велики и приводят к получению азокрасителей рибамин и арабинамина, подавляя побочные реакции, протекающие с малой скоростью при определенных значениях pH среды. При «транс»-расположении 2' и 3' гидроксильных групп возникают пространственные препятствия, вызывающие резкое уменьшение скорости основной реакции замещения в ядро,

вследствие чего побочные реакции при тех же значениях pH среды приводят к получению диазоиминосоединений ксил-амина и арабинамина.

Полученные азокрасители и диазоиминосоединения охарактеризованы по температуре плавления и поведению в различных растворителях. Для диазоиминосоединений характерным является разложение вещества при плавлении. Строение полученных соединений подтвер-

ждено получением из стереоизомерных азоглюкаминов конденсацией с барбитуровой кислотой соответствующих флавинов (2-азоглюкамины в этих условиях флавинов не образуют), а также спектрами поглощения, снятыми в ультрафиолетовой и видимой областях спектра.

Спектры стереоизомерных фенилазоглюкаминов по максимумам поглощения и величинам экстинкции тождественны. I максимум — 246 м μ , $\epsilon = 1,7 \cdot 10^4$; II максимум — 325 м μ , $\epsilon = 1,99 \cdot 10^4$; III максимум — 471 м μ , $\epsilon = 1,16 \cdot 10^4$.

При сравнении спектров поглощения 3,4-диметиламинобензола и глюкаминов со спектрами поглощения изомерных азокрасителей и диазоиминосоединений наблюдается следующая зависимость между характером поглощения и строением молекул. Замещение одного атома водорода первичной аминогруппы ароматических соединений полиоксипалкильным остатком ведет к сдвигу максимума поглощения в ультрафиолете в длинноволновую область на 9 м μ . Замещение второго атома водорода аминогруппы ароматических соединений, уже замещенной одним полиоксипалкильным остатком, азофенильным остатком

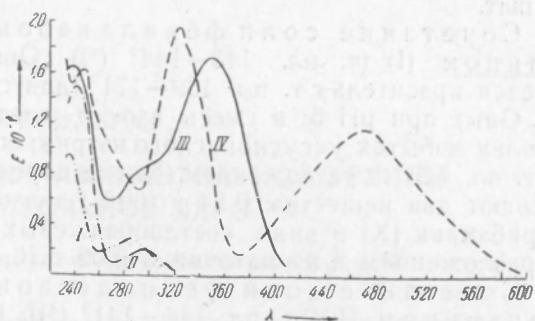


Рис. 1. Спектры поглощения в спирте: I — 3,4-диметиламинобензола; II — 3,4-ксилил-*d*-рибамина (I); III — диазоиминосоединения *d*-рибамина (X); IV — 3,4-диметилфенил-6-фенилазо-1-*d*-рибамина (V)

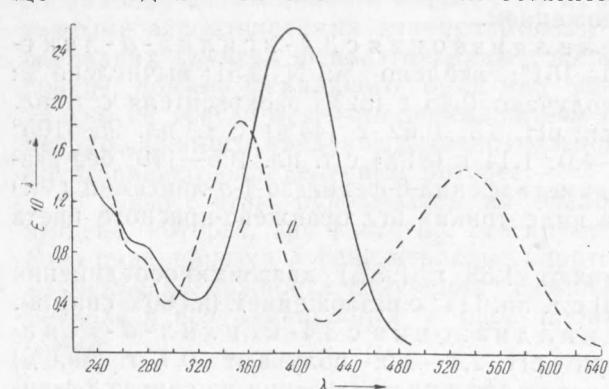


Рис. 2. Спектры поглощения в спирте: I — нитрофенил-диазоиминосоединения *d*-арабинамина (XIV); II — 3,4-диметилфенил-6-*n*-нитрофенил-азо-1-*d*-арабинамина (IX)

вызывает появление нового максимума поглощения в ультрафиолете (350 м μ), одновременно в сильной степени увеличивая интенсивность поглощения для максимума II, представляющего собой плечо максимума III; характер кривой спектра поглощения в наиболее коротковолновой части остается почти неизменным.

Введение фенилазогруппы в ядро фенилглюкамина вызывает сдвиг максимумов поглощения в ультрафиолете в длинноволновую область, для II на 29 м μ , с одновременным сильным увеличением интенсивности, а также появление нового максимума, связанного с возникновением окраски в видимой области спектра — 471 м μ (рис. 1). В еще большей степени наблюдается сдвиг максимума поглощения в длинноволновую область при введении в ароматическое ядро фенилазогруппы отрицательной нитрогруппы (рис. 2).

Экспериментальная часть

Проведение реакции сочетания глюкаминов с сернокислым фенилдиазонием. Растворяют 1 г глюкамина в 100 мл воды при 65—80°, прибавляют 0,5 мл чистой соляной кисло-

ты и охлаждают до 20–25°. Этот раствор при перемешивании вливают в раствор соли диазония, полученный из 0,46 г анилина, 0,66 г серной кислоты и 0,34 г нитрита натрия. Реакцию проводят при различном рН, который устанавливают осторожным прибавлением 15% раствора уксуснокислого натрия, и затем поддерживают в течение 3 час. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат.

Сочетание соли фенолдиазония с 3,4-ксилил-*d*-рибамин (I) (т. пл. 143–144°⁽³⁾). Опыт при рН 4: быстро выделяется краситель с т. пл. 169–171° (для сырого); получают 1,2 г (85%).

Опыт при рН 5: в смесь азо- и диазосоставляющих быстро прибавлен избыток уксуснокислого натрия; получают 1,34 г (95%) вещества с т. пл. 125° с разложением. После перекристаллизации из спирта выделяют два вещества: 0,84 г (60%) диазоиминосоединения 3,4-ксилил-*d*-рибамина (X) в виде светлооранжевых тонких игл с т. пл. 135,5° с разложением и из маточника 0,09 г (6,4%) азорибамина (V).

Сочетание соли фенолдиазония с 3,4-ксилил-*d*-арабинамином (II) (т. пл. 144–141°⁽⁴⁾). Опыт при рН 1,8: получают 0,15 г (10,6%) красителя; после перекристаллизации из *n*-бутилового спирта 3,4-диметил-6-фенилазо-1-*d*-арабинин (VI) выделяют в виде оранжево-красных игл с т. пл. 203–201° (с медленным разложением; по литературным данным⁽⁵⁾, т. пл. около 200° с разложением). Из маточника раствором едкого натра выделяют еще 0,4 г азокрасителя.

Опыт при рН 2,8: получают 1,04 г (73,7%) сырого вещества с т. пл. 148° с разложением; после промывки горячим спиртом и перекристаллизации остатка из *n*-бутилового спирта выделяют 0,9 г диазоиминосоединения 3,4-ксилил-*d*-арабинамина (XI) в виде желтых игл с т. пл. 160,8° с разложением.

Сочетание соли фенолдиазония с 3,4-ксилил-*d*-ликсамин (IV) (т. пл. 150–151°; найдено %: N 5,51; вычислено %: N 5,48). Опыт при рН 3: получают 0,45 г (32%) азокрасителя с т. пл. 90–10° (для сырого); при рН 3,5: 0,62 г (44%) с т. пл. 95–105° (для сырого); при рН 3,8–4,0: 1,14 г (81%) с т. пл. 105–110° без разложения (для сырого). 3,4-диметилфенил-6-фенилазо-1-*d*-ликсамин (VII) получен из 50% спирта в виде тонких игл оранжево-красного цвета с т. пл. 136–136,5°.

Опыт при рН 5: получают 1,38 г (98%) диазоиминосоединения 3,4-ксилил-*d*-ликсамина (XII) с т. пл. 114° с разложением (из 60% спирта).

Сочетание соли фенолдиазония с 3,4-ксилил-*d*-ксиламином (III). Опыт при рН 2,7–3,0: получают 0,7 г (49,6%) вещества с т. пл. 125–127°; после перекристаллизации из спирта 3,4-диметилфенил-6-фенилазо-1-*d*-ксиламин (VIII) выделяют в виде оранжево-красных игл с т. пл. 139,5–140°. Опыт при рН 4: получают 0,82 г (58%) красителя с т. пл. 127–130°. Из маточника раствором едкого натра выделяют диазоиминосоединение 3,4-ксилил-*d*-ксиламина (XIII) в виде светлооранжевых кристаллов с т. пл. 112° с разложением (из спирта).

Опыт при рН 5: получают 1,2 г (85%) диазоиминосоединения ксиламина (XIII) с т. пл. 112° с разложением (из спирта).

Всесоюзный научно-исследовательский
витаминовый институт

Поступило
29 IX 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Сорокин, ЖРХО, 18, 129 (1886); 19, 337 (1887); 20, 217 (1888); J. prakt. Chem., [2], 37, 292 (1888). ² M. Tishler, K. Pfister et al. J. Am. Chem. Soc., 69, 1487 (1947). ³ В. Березовский, В. Курдюкова, Н. Преображенский, ЖПХ 22, 530 (1949). ⁴ В. Березовский, В. Курдюкова, ДАН, 76, 839 (1951). ⁵ P. Karrer, H. Meerwein, Helv. Chim. Acta, 19, 264 (1936).