Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 1

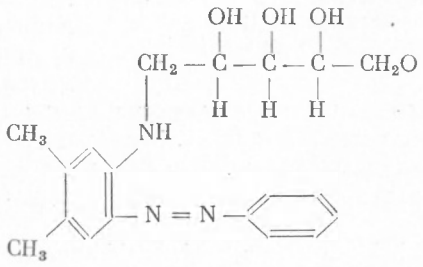
ХИМИЯ

В. М. БЕРЕЗОВСКИЙ и Е. П. РОДИОНОВА

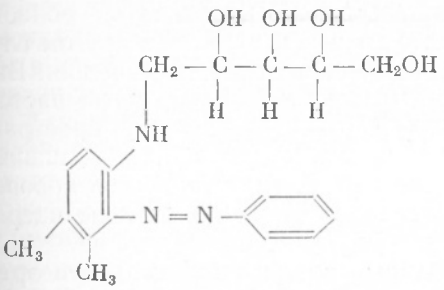
О ВЛИЯНИИ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ЗАТРУДНЕНИЙ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ АРИЛАЗОГЛЮКАМИНОВ

(*Представлено академиком И. Н. Назаровым 10 IX 1954*)

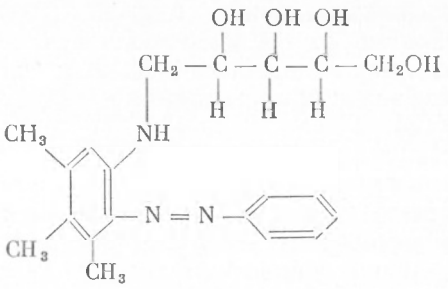
При конденсации 3,4-диметилфенил-6-фенилазо-*d*-рибамина (I) с барбитуровой кислотой образуется изоаллоксазиновое производное — рибофлавин ([1]). Если же свободное орто-положение к азогруппе в соединении типа (I) заместить метильной группой, т. е. исходить из 4,5-диметилфенил-6-фенилазо-*d*-рибамина (II) ([1]) или 3, 4, 5-триметилфенил-6-фенилазо-*d*-рибамина (III), то эти соединения в конденсацию с барбитуровой кислотой не вступают и изоаллоксазинов не образуют.



(I)



(II)



(III)

В последних двух арилазоглюкаминах в орто-положении к азогруппе, с одной стороны, имеется вторичная аминогруппа с полиоксипентитной цепочкой, а с другой стороны — метильная группа; таким образом, азогруппа оказывается как бы «зажатой» между двумя объемистыми группами

Различие реакционной способности арилазоглюкаминов со свободным орто-положением по отношению к азогруппе и с орто-положением, замещенным метильной группой, мы связываем с пространственными затруд-

нениями, возникающими при атаке азогруппы метиленовой группой барбитуровой кислоты, водородные атомы которой активированы двумя α-карбонилами.

Следует отметить, что эти пространственные затруднения можно преодолеть, если азогруппу этих соединений предварительно восстановить в аминогруппу, а метиленовую группу пиримидинового соединения (барбитуровая кислота) заменить на более активную карбонильную группу (аллоксан).

Рядом авторов установлено наличие зависимости между пространственными помехами и физическими и химическими свойствами соединений. У пространственно затрудненных диалкиламинобензолов, содержащих в орто-положении метильные, галоидные и другие заместители, наблюдается смещение максимума поглощения в ультрафиолетовом свете в сторону коротких волн одновременно со снижением интенсивности поглощения ([2]). Такое же явление наблюдается у цианиновых красителей, содержащих галоид и другие заместители в орто-положении к диалкиламиногруппе, причем смещение максимума поглощения в видимом свете происходит в сторону коротких волн ([3], [4]). Такая же зависимость найдена и для азокрасителей, метильная группа которых находится в орто-положении к диметиламиногруппе, но в мета-положении к азогруппе ([5]), а также для трифенилметановых и ряда цианиновых красителей ([6]).

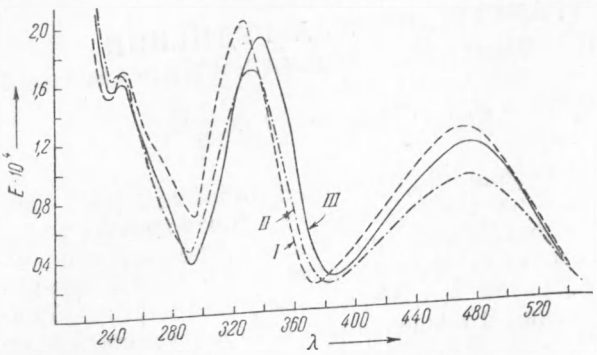


Рис. 1. Спектры поглощения в спирте: *I* — 3,4-диметилфенил-6-фенилазо-*d*-рибамина (I); *II* — 4,5-диметилфенил-6-фенилазо-*d*-рибамина (II); *III* — 3,4,5-триметилфенил-6-фенилазо-*d*-рибамина (III)

Как показали А. И. Киприянов и И. К. Ушенко ([5]), объемистые заместители в молекулах цианиновых красителей могут мешать копланарному расположению гетероциклических ядер. В этом случае сдвиг максимума поглощения может происходить не только в коротковолновую область спектра, но и в длинноволновую область, причем и в том и в другом случае, как правило, наблюдается снижение интенсивности поглощения. Выход таких пространственно затрудненных красителей сильно уменьшается. И. Я. Постовский и И. Ф. Владимирцев ([7]) показали наличие пространственных затруднений у 2-N-этиланилино-3-хлорнафтохинона, этильный заместитель которого из-за пространственных помех вызывает поворот бензольного ядра по отношению к одноплоскостному положению ядер в безэтильном гомологе.

Проведенное нами изучение структуры арилазоглюкаминов с орто-метильной группой показывает смещение максимума поглощения в длинноволновую область на 8—12 мμ в ультрафиолетовой области и на 5 мμ в видимой области. Сравнение свойств изучаемых красителей приведено в табл. 1 и на рис. 1.

Образование метил-азорибамина (III) протекает с затруднениями. Азорибамин (I), не имеющий орто-метильной группы, получается с выходом свыше 90% ([8]), а выход метил-азорибамина (III), содержащего орто-метильную группу, составляет всего около 40%. Скорость реакции азосочетания у орто-метилзамещенных к вступающей азогруппе глюкаминов значительно меньше, чем у глюкаминов со свободным орто-положением, что следует не только из того, что азокраситель получается с малым выхо-

дом, но и из того, что реакция образования диазоиминосоединения, протекающая с малой скоростью, имеет место уже при pH 4, в то время как для 3,4-диметилфенил-*d*-рибамина, имеющего свободное орто-положение, эта побочная реакция становится преобладающей только при pH 5.

Изо-азорибамин (II) получается с малым выходом (6%) как побочный продукт в синтезе 3,4-диметилфенил-6-фенилазо-*d*-рибамина (I) из 3,4-диметилфенил-*d*-рибамина и диазобензола ([8]).

Следует отметить, что пространственно затрудненные азокрасители (II) и (III) испытывают в концентрированной соляной кислоте гипсохромный сдвиг с резким уменьшением интенсивности окраски (табл. 1).

Таблица 1

	Т. пл. в °С	Окраска с конц. HCl		Максимумы поглощения					
				1		2		3	
		интенсивность	цвет	мμ	$\varepsilon \cdot 10^4$	мμ	$\varepsilon \cdot 10^4$	мμ	$\varepsilon \cdot 10^4$
3,4-диметилфенил-6-фенилазо-*d*-рибамин (I) ([8]), оранжево-красные иглы	174—175	очень интенсивн.	зеленовато-син.	246	1,70	325	1,99	471	1,16
4,5-диметилфенил-6-фенилазо-*d*-рибамин (II), оранжевые иглы	197—197,5	слаб.	зеленовато-желт.	244	1,69	333	1,64	476	0,84
3,4,5-триметилфенил-6-фенилазо-*d*-рибамин (III), оранжево-красные иглы	195—196	оч. слаб.	светло-желт.	246	1,60	337	1,86	476	1,06

Смещение полосы поглощения зависит именно от перемещения метильной группы в орто-положение, а не от введения в молекулу третьей метильной группы, что следует из того, что изо-азорибамин (II) с двумя метильными группами (в положении 4 и 5), но с иным их расположением по сравнению с азорибамином (I), имеет смещение второго максимума поглощения в длинноволновую область на 8 мμ. Вступление метильной группы в орто-положение к азогруппе является причиной изменения физических и химических свойств вещества. Введение третьей метильной группы в некоторой степени сказывается на увеличении интенсивности поглощения по сравнению с красителем (II).

Таким образом, пространственные затруднения изучаемых азокрасителей связаны с выведением из плоскости бензольного кольца азогруппы, «зажатой» между метильной и полиоксиалкиламинной группами, что приводит к смещению спектра поглощения в длинноволновую область, к уменьшению выходов азокрасителей (II) и (III), к гипсохромному сдвигу окраски в концентрированной соляной кислоте и резкому ослаблению ее интенсивности. Планарность молекулы нарушается, повидимому, немного (на что указывает относительно малый сдвиг максимума поглощения красителей и их интенсивности), однако это оказывается достаточным для получения нового качественного состояния вещества — оно полностью теряет способность к образованию изоаллоксазиновых производных путем взаимодействия с барбитуровой кислотой.

3, 4, 5-триметилфенил-6-фенилазо-d-рибамин (III) (найдено % : N 10,96. $C_{20}H_{27}O_4N_3$. Вычислено %: N 11,25) получен нами конденсацией 3, 4, 5-триметиламинобензола ([9]) с *d*-рибозой в N-глюкозид (найдено % : N 5, 20. N 4,95. $C_{14}H_{21}O_4N$. Вычислено % : N 5, 42) с последующим каталитическим гидрированием в 3, 4, 5-триметилфенил-d-рибамин (най-

дено % : N 5,20. C_{14} $H_{23}O_4N$. Вычислено % : N 5,42) и азосочетанием полученного вещества с диазобензолом в слабо кислой среде.

Всесоюзный научно-исследовательский
витаминный институт

Поступило
4 IX 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] M. Tishler, K. Pfister et al., J. Am. Chem. Soc., **69**, 1487 (1947). [2] W. Remington, ibid., **67**, 1838 (1945). [3] И. И. Левкоев, Н. Н. Свешников и др., Тр. НИКФИ, в. 7, 29 (1944). [4] И. И. Левкоев, Н. Н. Свешников, Н. С. Барвынь, ДАН, **85**, 805 (1952). [5] А. И. Киприянов, И. К. Ушенко, Изв. АН СССР, ОХН, 492 (1950). [6] А. И. Киприянов, И. Н. Жмурова, ЖОХ, **23**, 493 (1953). [7] И. Я. Постовский, И. Ф. Владимирцев, ДАН, **84**, 73 (1952). [8] В. М. Березовский, Е. П. Родионова, ДАН, **87**, 585 (1952). [9] В. М. Березовский, В. С. Варков, Тр. ВНИВИ, **4**, 87 (1953).