

The influence of the dielectric permeability of the solvent on the reaction rate has been elucidated.

ЛИТЕРАТУРА

1. Топузян В. О., Герасимян Д. А., Эдилян А. С., Миджоян О. Л. — Хим-фарм. ж., 1986, т. 20, № 6, с. 675.
2. Пароникян Р. Г., Несунц Н. С., Топузян В. О., Миджоян О. Л. — Тезисы докладов VIII Молодежной конференции по синтетическим и природным физиологически активным соединениям. Ереван, 1986, с. 42.
3. Гринштейн Дж., Виниц М. — Химия аминокислот и пептидов. М., Мир, 1963, с. 331.
4. Бендер М. — Механизм катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот. М., Мир, 1964, с. 73, 119, 127.
5. Tersey T., Zerner I. — Biochemistry, 1969, v. 8, № 5, p. 1575.
6. Зайцева М. Г., Богатков С. В., Черкасова Е. М. — ЖОХ, 1965, т. 35, с. 2066.
7. Schreiber V. M., Koll A., Sobczyk L. — Bull. Acad. pol. sci. ser., sci. chim., 1978, v. 26, № 8, p. 651.
8. Голубев Н. С., Денисов Г. С., Шрайбер В. М. — Водородная связь. М., Наука, 1981, с. 212.
9. Рабинович В. А., Хавин З. Я. — Краткий химический справочник. М., Химия, 1977.
10. Crawford M., Little W. T. — J. Chem. Soc., 1959, p. 729.
11. Гордон Л., Форд Р. — Спутник химика. М., Мир, 1976.

Армянский химический журнал, т. 44, № 7—8, стр. 459—466 (1991 г.)

УДК 547.556

О НОВЫХ ИЗОМЕРНЫХ ФОРМАХ 4-ФЕНИЛАЗО-1,2-ДИОКСИБЕНЗОЛА

А. А. МАТНИШЯН и А. М. АРЗУМАНЯН

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван

Поступило 28 II 1990

Обнаружено, что 4-фенилазо-1,2-диоксибензол, известный как продукт азосочетания пирокатехина с фенилдиазоний хлоридом, в твердой фазе существует в виде изомеров 4-фенилазо-1-оксициклогекса-1,3-диен-6-она и 3-фенилазо-1-оксициклогекса-1,3-диен-6-она (в основном в виде первого). В растворах же, в зависимости от типа растворителя, изомеры могут переходить частично или полностью в известную ранее форму 4-фенилазо-1,2-диоксибензол. Методами ИК, УФ, ПМР спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа и на основе теоретических расчетов подтверждена структура этих изомеров.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылки 11..

Азопроизводные пирокатехина являются хорошими комплексообразователями для различных редкоземельных металлов и селективными адсорбентами для их извлечения. В частности, 4-фенилазо-1,2-диоксибензол нашел применение в качестве реагента для фотометрии.

ческого определения циркония [1] и является исходным мономером при получении пирокатехиновой смолы, применяемой в различных композитах [2].

Оксиазосоединения отличаются большим разнообразием таутомерных форм. В работе [3] на основе квантовохимических расчетов определены $\lambda_{\max}$ различных таутомерных форм, а экспериментально подтверждено их существование в водно-диоксановых растворах при различных рН. На основе данных ЯМР C^{13} показано, что в органических растворителях таутомерное равновесие в оксибензоле смещено в сторону азопродукта [4]. Однако структура продукта исследована недостаточно, известный из литературы [5, 3] факт перехода исходного кристаллического желтого продукта в красный в твердой фазе не объясняется существованием прототропных изомеров.

Цель нашей работы—исследование структурных переходов как в твердой фазе, так и в растворах.

Свежекристаллизованный из водного раствора продукт I, представляющий собой золотисто-желтые игольчатые кристаллы 4-фенилазо-1,2-диоксисбензола, при сушке на свету переходит в темно-красную форму. Нами обнаружено, что этот переход значительно ускоряется под действием света. По данным рентгеноструктурного анализа, при переходе от желтого продукта к красному (II) наблюдается изменение параметров кристаллической решетки. Однако резкое увеличение числа рефлексов может говорить о существовании продукта II в нескольких изомерных формах. В новой кристаллической фазе полностью отсутствуют рефлексы исходного кристалла, следовательно, в твердой фазе имеет место полный переход продукта I в II (табл. 1). Следует отметить, что при этом элементный состав их остается постоянным, а при нагревании продукт I переходит в II и фактически приведенные в литературе значения т. пл. относятся не к продукту I, а к его изомеру II.

В УФ спектрах как продукта I, так и изомера II, снятых в этаноле, ацетоне, диоксане наблюдается поглощение в области 360 нм (рис. 1), которое, согласно [6], соответствует структуре соединения I. Однако исследование УФ спектров в различных хлорсодержащих растворителях (тетрахлорэтилен, хлористый метилен, CCl_4) выявило новую полосу поглощения в области 450 нм, вероятно, связанную с присутствием изомера II. На основе спектральных исследований нами предложены альтернативные структуры для изомерных форм (схема, II а, б). Из данных квантовохимических расчетов, проведенных по методу ППП в π -электронном приближении как с учетом водородной связи, так и без, видно, что $\lambda_{\max}$ для обеих структур практически одинаковы и соответствуют структурам II а и II б—447, 449 нм с учетом водородной связи и 440, 439 нм без её учета (табл. 2).

Таблица 1

Данные рентгенографического анализа
4-фенилазо-1,2-диоксибензола и его изомеров

4-Фенилазо-1,2-ди- оксибензол (I)		Изомеры IIa, б	
межплос- костные расстояния, $d, \text{\AA}$	интенсив- ность, $I, \%$	межплос- костные расстояния, $d, \text{\AA}$	интен- сивность, $I, \%$
6,0	19	8,58	28
5,35	61	8,66	24
4,95	27	8,23	21
4,77	21	8,04	12
4,53	13	7,27	37
4,49	13	6,44	190
4,29	15	6,52	90
3,48	109	5,55	77
3,30	38	5,00	16
2,84	22	4,92	12
		4,86	21
		4,56	10
		3,86	100
		3,61	41
		3,56	28
		3,23	41
		3,96	19
		2,71	64
		2,60	34
		2,67	23
		2,39	47
		2,28	16

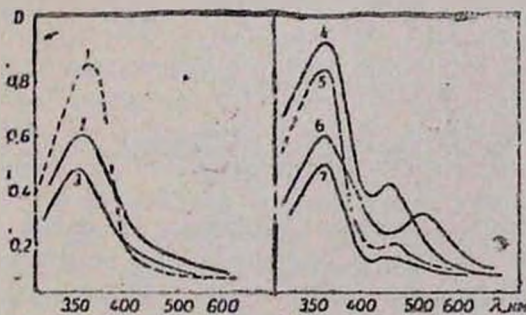


Рис. 1а. УФ спектры 4-фенилазо-1,2-диоксибензола: 1 — в диоксане, 2 — в этаноле, 3 — изомерная форма II в этаноле.

Рис. 1б. УФ спектры 4-фенилазо-1,2-диоксибензола: 4 — в тетрахлор-этилене; 5 — в CCl_4 , 6 — в CHCl_3 , 7 — CH_2Cl_2 .

Параметры расчетов взяты из работы [7], а образование водородной связи учитывалось по модели Шигорина [8]. В случае «ло-

роформа в УФ спектрах наблюдается батохромный сдвиг этой полосы поглощения на 50 мμ (рис. 1б). К сожалению, попытка подобрать растворитель, в котором продукт находился бы только в форме II, не увенчалась успехом. Таким образом, в зависимости от растворителя продукт существует преимущественно или в желтой форме, или же в виде смеси изомерных форм. Подтверждением вышесказанного являются данные ПМР спектра соединения, снятого в дейтероацетоне, которые соответствуют форме I, в то время как спектр того же образца, снятый в CD₂Cl₂, представляет собой смесь резонансных линий изомерных форм (рис. 2).

Таблица 2

Параметры, использованные в квантово-химических расчетах по методу ППП

Атом	Число π-электронов	Потенциал ионизации W , эВ	Одноцентр кулоновский интеграл, эВ	Связь	Резонансный интеграл β , эВ	Расстояние между атомами, Å
C	1	-11,16	11,13	C=C	-2,39	1,39
N	1	-14,12	12,31	N=N	-2,60	1,23
O	1	-17,70	15,23	C-N	-2,1	1,41
Ö	2	-34,00	24,00	C-OH	-2,5	1,38
				C-O	-2,6	1,23

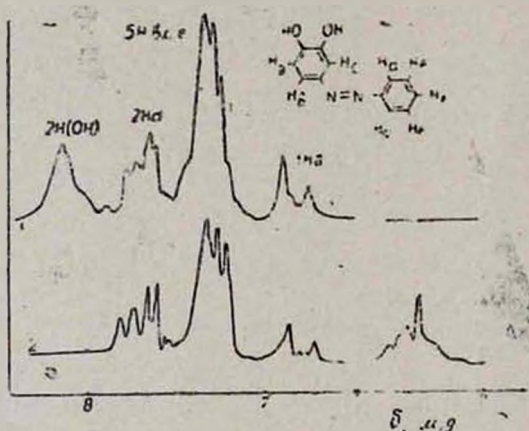
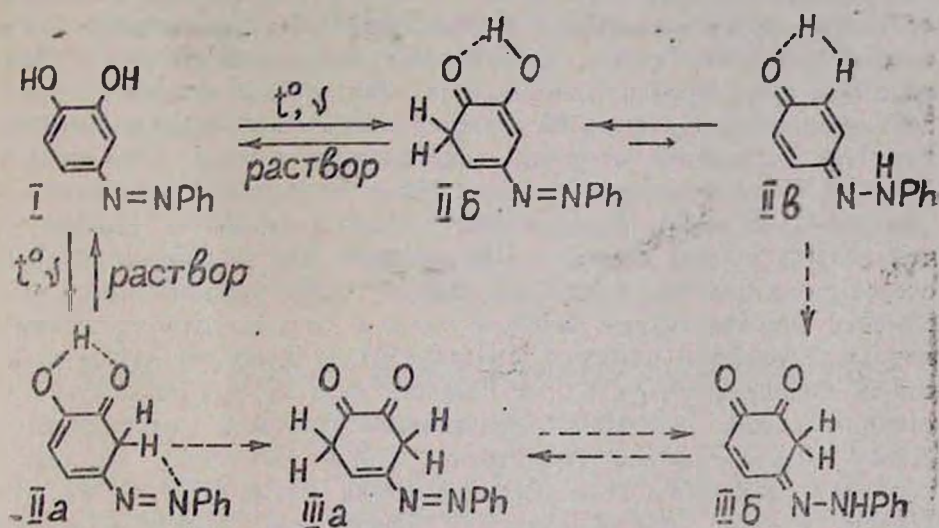


Рис. 2 ПМР спектры фенилазо 1,2-д оксibenзола: 1 — в дейтероацетоне, 2 — в CD₂Cl₂

В ИК спектре соединения II, снятого в твердой фазе, присутствуют полосы поглощения, характерные для замещенных ароматических колец: валентные колебания =CH в области 3030 см^{-1} , плоскостные колебания скелета $\text{C}=\text{C}$ — $1520, 1620 \text{ см}^{-1}$, внеплоскостные деформационные колебания CH — $780, 810, 930, 970, 1175, 1225 \text{ см}^{-1}$. О наличии ароматических колец свидетельствуют также данные ПМР спектров (6,9—7,7 м. д.). В ИК спектрах наблюдается поглощение в области 1370 см^{-1} , характерное для $\text{C}=\text{O}$ связи, что подтверждается наличием максимума в этой же области для *o*-диоксибензола, а поглощение при 1290 см^{-1} соответствует колебаниям $\text{C}=\text{N}$ связи.

Характерной особенностью спектров продукта II является наличие полос поглощений для CH_2 -группы; валентные колебания в области 2850, 2930 и деформационные при 1430 см^{-1} . Присутствие CH_2 -группы подтверждается также наличием в ПМР спектре сигнала в области 2,4 м. д. ($\Delta\nu_{\text{H}}$ = 15 Гц) (рис. 2). В ИК спектре в области $1590\text{--}1640 \text{ см}^{-1}$ наблюдается широкая полоса поглощения аномально смещенной карбонильной группы, которая, согласно работе [9], является результатом внутримолекулярного комплексообразования 1-кето-2-оксисоединений, содержащих двойную связь в цикле. Вместо поглощения межмолекулярной водородной связи в области 3460 см^{-1} , характерной для пирокатехина, в ИК спектре проявляется широкая, очень размытая полоса поглощения в области $2500\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$, связанная с наличием внутримолекулярной водородной связи.

На основе вышеприведенных данных мы считаем, что имеет место изомеризация продукта I, приводящая к нарушению ароматичности *o*-диоксибензольного кольца с образованием фенилазосоксигексадиенонов.



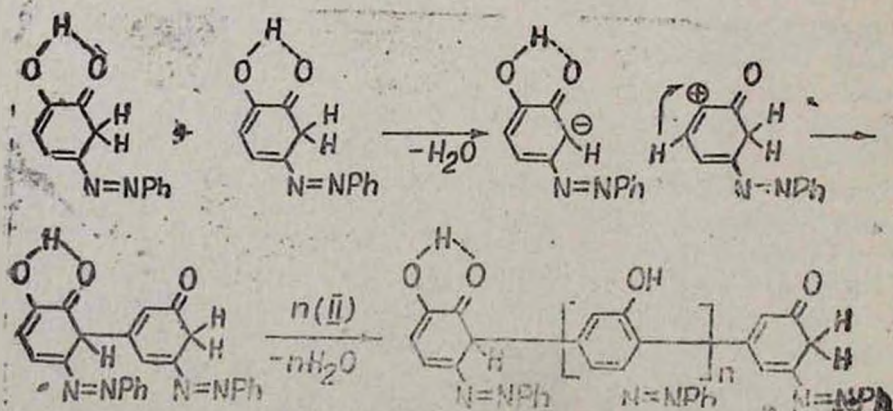
Нарушение ароматичности известно и для других оксиароматических соединений, в частности, в случае 1-нафтола имеет место кето-спольное таутомерное равновесие [10]. В *o*-диоксибензольных производных кето-форма стабилизируется внутримолекулярной водородной связью. Однако в пирокатехине кето-енольная таутомерия неизвестна. Вероятно, в продукте II кето-форма стабилизирована не только образованием внутримолекулярной водородной связи, но и эффектом сопряжения азобензольного заместителя. В среде полярного растворителя равновесие нарушается и наблюдается обратный переход продукта из формы II в I.

Красный продукт II представляет собой смесь изомерных форм IIa и IIб, отличающихся местом азобензольного заместителя, разделение которых не представляется возможным, что создает определенные трудности для структурных исследований. Более того, как было отмечено выше, не удалось подобрать растворитель, в котором

существовала бы только форма II. Поэтому ПМР спектр соединения II малоинформативен, но тем не менее можно сказать, что из двух типов CH_2 -групп преобладает та, которая имеет изолированные протоны, проявляющиеся в виде синглета, что отвечает структуре IIa. Следует также отметить, что структура IIa энергетически более выгодна, чем структура IIб, т. к. длина сопряженной цепи в первом случае больше, более того, структура II стабилизирована образованием внутримолекулярной водородной связи с азо-группой. Отсутствие полос поглощения свободной хинонной группы в ИК спектрах указывает на невозможность образования продуктов дальнейшей изомеризации III а, б.

Таким образом, нами обнаружены новые таутомерные формы 4-фенилазо-1,2-диоксibenзола, соответствующие структурам: 4-фенилазо-1-оксиклоекса-1,3-диен-6-он (IIa) и 3-фенилазо-1-оксиклоекса-1,3-диен-6-он (IIб), которые стабильны в твердой фазе, а в зависимости от растворителя могут переходить частично или полностью в исходную форму—4-фенилазо-1,2-диоксibenзол.

Реакция азосочетания пирокатехина с солью диазония, в отличие от многих других подобных реакций, сопровождается образованием смолообразных продуктов. Образование низкомолекулярных смолообразных продуктов до 75—80% в условиях синтеза связано с высокой активностью продукта II к дегидрополиконденсационным процессам. Нами осуществлена термическая поликонденсация соединения II при 100° , а также в присутствии H_2SO_4 . Структура полученных полимеров идентична структуре смолообразных продуктов реакции, о чем свидетельствует схожесть ИК спектров этих полимеров. В свою очередь, олигомерные продукты реакции также полимеризуются термически с образованием твердых черных блоков. Судя по данным характеристической вязкости ($[\eta] = 0,1 \text{ дл/г}$), полимеры имеют невысокую молекулярную массу, а вязкость олигомерных продуктов составляет всего $0,035 \text{ дл/г}$. Полученные полимеры растворимы в ДМФА, парамагнитны, концентрация ПМЦ— 10^{18} спин/г . Наличие в полимере соединения II подвижного атома водорода, а также OH-группы, и факт полимеризации в присутствии H_2SO_4 позволяют предположить, что здесь имеет место дегидрополиконденсация по следующей схеме:



Ввиду низкой молекулярной массы доля концевых групп достаточно велика, поэтому ИК спектры малоинформативны. Исследование структур таких полимеров представляется достаточно сложной задачей.

Экспериментальная часть

УФ спектры сняты на спектрометре «Specord» в растворителях этанол, ацетон, диоксан, тетрахлорэтилен, хлористый метилен, четыреххлористый углерод, хлороформ; концентрация 10^{-3} моль/л. ИК спектры образцов получены на спектрометре «UR-20» в тонких пленках и в таблетках с КВг, ПМР спектры—на «Tesla» с рабочей частотой 100 МГц с внутренним эталоном ТМС в D_6 -ацетоне и CD_2Cl_2 . Дифрактограммы получены на дифрактометре «ДРОН—2,0 (λ, $CuK\alpha$)».

ТСХ проводилась на пластинках «Silufol UV-254» в системе гексан—этилацетат, 9:1.

4-Фенилазо-1,2-диоксибензол (I) получали по методикам, описанным в работах [2, 5, 11]. Перекристаллизацией из воды или же осаждением из ацетонового раствора водой получен не устойчивый в твердой фазе продукт I, представляющий собой золотисто-желтые игольчатые кристаллы, которые при сушке на свету постепенно (1—2 дня) переходят в темно-красный продукт, представляющий собой смесь изомеров 1-и 3-фенилазо-1-оксиниклогекса-1,3-диен-6-онов (II б) с т. пл. 164° . Найдено, %: С 67,30; Н 4,85; N 13,14. Вычислено, %: С 67,28; Н 4,70; N 13,03. Изомеры II а, б можно получить также при облучении продукта I лампой (300 в) в течение 2—3 мин.

4-ՖԵՆԻԼԱԶՈ-1,2-ԴԻՕՔՍԻԲԵՆԶՈԼԻ ՆՈՐ ԻԶՈՄԵՐԱՅԻՆ ՁԵՎԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇԻԱՆ և Ա. Մ. ԱՐԶՈՒՄԱՆԻԱՆ

Հայտնաբերված է, որ 4-ֆենիլազո-1,2-դիօքսիբենզոլը, որը հայտնի է որպես պիրոկատեխինի ազոմիացրության միացություն ֆենիլդիազոնիում քլորիդի հեռ, պինդ ֆազում դոյուկցուն ունի 4-ֆենիլազո-1-օքսիցիկոհեքսա-1,2-դիեն-6-օնի և 3-ֆենիլազո-1-օքսիցիկոհեքսա-1,3-դիեն-6-օնի իզոմերների տեսքով (հիմնականում առաջինի): Լուծույթներում, կախված լուծիչի բնույթից, մասնակիորեն կամ ամբողջովին կարող են ընդունել նախկինում հայտնի 4-ֆենիլազո-1,2-դիօքսիբենզոլի տեսքը: Իկ, ՈՒՄ կամ ՊՄՌ սպեկտրոսկոպիայի մեթոդներով, ինչպես նաև ռենտգենատրոկտուր անալիզի և տեսական հաշվարկների հիման վրա հաստատված է այս իզոմերների կառուցվածքը:

ABOUT NEW ISOMERIC FORMS OF 4-PHENYLAZO-1,2-DIOXYBENZENE

II. A. MATNISHIAN and A. M. ARZOUMANIAN

It has been found that 4-phenylazo-1,2-dioxybenzene the product of azocombination of pyrocatechol and phenyldiazonium chloride in solid

state forms two isomers: 4-phenylazo-1-oxycyclohexa-1,3-dien-6-one and 3-phenylazo-1-oxycyclohexa-1,3-diene-6-one (mainly as the former). In solutions depending on the nature of solvent they can transform partially or completely in well known form 4-phenylazo-1,2-dioxybenzene. By IR, UV and ^1H NMR X-ray analysis and on the basis of theoretical calculations the structure of the isomers has been proved.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гень Л. И., Иванов В. М., Вилкова О. М., Голубицкий Г. Б. — ЖАХ, 1982, т. 37, № 6, с. 987.
2. Маткисян А. А. — Исследование в области механизма реакций дитозосоединений и синтез ароматических полимеров на их основе. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. доктора хим. наук. Ереван, 1978.
3. Вилкова О. В., Гень Л. И., Иванов В. М. — ЖАХ, 1979, т. 34, № 11, с. 2192.
4. Федоров Л. А., Жук М. С., Ермилов А. Н. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1984, № 5, с. 1185.
5. *Bel.*, 1933, v 16, p. 176.
6. Савин С. Б., Кузин Э. Л. — Электронные спектры и структура органических реагентов. М., Наука, 1974, с. 254.
7. Heinze J., Jaff H. H. — Electronegativity. J. Orbital Electronegativity of neutral atoms, 1971.
8. Шигорин Д. Н. — Водородная связь, М., Наука, 1964, с. 195.
9. Cordg J. — J. Chem. Phys., 1940, v. 8, p. 516.
10. Химия синтетических кристаллов/под ред. Венкатарамана К.—Л., Химия, 1974, т. 3, с. 1786.
11. Кузнецов В. И. — Сборник статей по общей химии. М.—Л., Изд. АН СССР, 1953, т. 2, с. 1378.

Армянский химический журнал, т. 44, № 7—8, стр. 466—472 (1991 г.)

УДК 678.13+547.538.141+547.724

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 5-НИТРОФУРФУРОЛА С α -МЕТИЛСТИРОЛОМ

А. А. ДУРГАРЯН и Р. М. БЕГИНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 II 1989

Исследована реакция 5-нитрофурфурола с α -метилстиролом при $-25, 0$ и 25° в хлорбензоле под действием эфирата трехфтористого бора.

Установлено, что нет сильного влияния температуры на состав продукта реакции. Доказано, что при избытке 5-нитрофурфурола, в основном, получают продукты реакции Принса: 2,4-ди(5'-нитро-2'-фурил)-6-метил-6-фенил-1,3-диоксан и 2,4-диметил-2,4-дифенил-6-(5'-нитро-2'-фурил)тетрагидропиран.

Табл. 1, библиограф. ссылки 12.

При катионной сополимеризации со стиролом при $20-70^\circ$ фурфурол реагирует как альдегидной группой, так и фурановым кольцом, с образованием черного и, в основном, нерастворимого полимера [1].