

УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ СПЕКТРЫ
2-ФЕНИЛ-4- И 2-ФЕНИЛ-5-АЗАИНДАНДИОНОВ-1,3

Л. Э. Нейланд, Г. Я. Ваняг

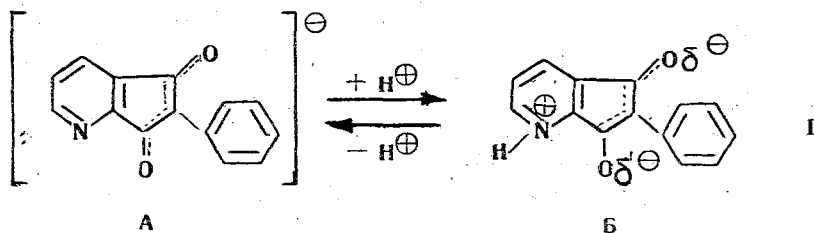
Рижский политехнический институт

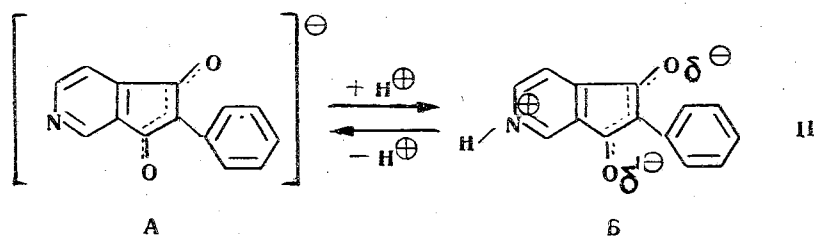
Поступило 14 X 1964

Изучены УФ спектры 2-фенил-4-азаиндандиона-1,3 (I), 2-фенил-5-азаиндандиона-1,3 (II) и их N-метилбетаинов. В нейтральных водно-спиртовых $2 \cdot 10^{-5}$ M растворах 2-фенил-4-азаиндандион-1,3 (I) существует в анионной форме (IA), в растворах же 2-фенил-5-азаиндандиона-1,3 (II) в равновесии с анионом (IIA) находится и бетаинная форма (IIB). Растворы I и II в 0,1 M серной кислоте характеризуются широкой, довольно интенсивной полосой поглощения около 500 мкм, что свидетельствует о присутствии бетаинной формы (IB и IIB). В растворе 2 M соляной кислоты имеет место протонизация 2-фенилазаиндандионов-1,3 и их N-метилбетаинов (III и IV) при атоме кислорода, с образованием енольных форм N-протонизированных или соответственно N-метилированных 2-фенилазаиндандионов.

Замещение в молекуле индандиона-1,3 одной группы СН бензольного ядра на атом азота явно изменяет его физические и химические свойства. Азаиндандионы, в частности, отличаются от своих карбоциклических аналогов более глубокой окраской, в некоторых случаях повышенной растворимостью в воде, а также тем, что не имеют определенной температуры плавления, а постепенно разлагаются при нагревании выше $250-350^{\circ} 1-3$. Эти особенности безусловно связаны с своеобразной структурой азотистых аналогов индандиона, которую мы пытались выяснить при помощи электронных спектров поглощения. В этом отношении нами ближе исследовались изомерные 2-фенил-4-азаиндандион-1,3 (I) и 2-фенил-5-азаиндандион-1,3 (II) — аналоги спектроскопически подробно изученного 2-фенилиндандиона-1,3 (III)⁴⁻⁷. УФ спектры I и II снимались на СФ-4 в интервале 220—700 мкм для $2 \cdot 10^{-5}$ M растворов в 50% (об. %) этиловом спирте и дополнительно — интервал 400—700 мкм для $2 \cdot 10^{-4}$ M растворов.

В то время как III является характерной таутомерной системой и в растворах может существовать как дикетон, енол или анион, для I и II нам не удалось доказать образование дикетонной и енольной форм. Мы предполагаем, что в исследуемых растворах 2-фенилазаиндандионов I и II существует равновесие между анионом А и бетаином Б:





Однако имеются и существенные различия между спектрами поглощения I и II. Почти одинаковые кривые поглощения $2 \cdot 10^{-5}$ M водно-спиртового раствора I и его раствора в водно-спиртовой щелочи (рис. 1), а также одинаково желтая окраска этих растворов, обусловленная поглощением при 456 мк, говорит о том, что при исследуемой концентрации I является полностью диссоциированным. В аналогичных условиях растворы II и его калиевой соли (рис. 2) в интервале 240—510 мк обладают весьма сходным поглощением, но далее заметно отличаются. Если желтый щелочной раствор имеет характерный для аниона мак-

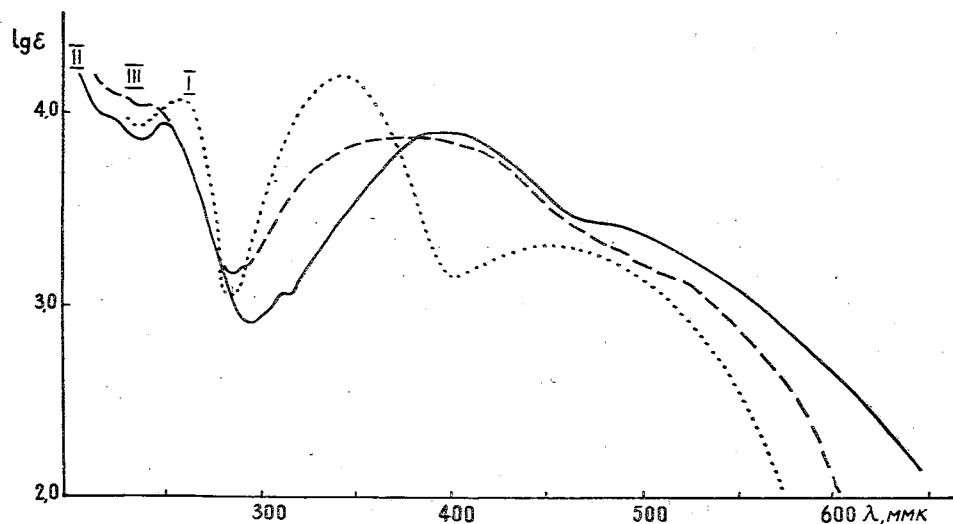


Рис. 1. УФ спектры $2 \cdot 10^{-5}$ M растворов 2-фенил-4-азайндандиона-1,3 в 50% (об. %) этаноле, содержащем:

I — 2 мол/л КОН (IA); II — 0,1 мол/л H_2SO_4 (IB); III — 2 мол/л HCl

симум поглощения при 466 мк (ϵ 1855), то в спектре красно-фиолетового раствора II в этой области наблюдается расплывчатая полоса поглощения с λ_{max} 475 мк (ϵ 2300), причем интенсивность поглощения за пределом 500 мк уменьшается гораздо менее резко, чем в случае длинноволнового максимума щелочного раствора. Этот батохромный и гиперхромный эффект, очевидно, связан с тем, что здесь в равновесии с анионом (IIА) находится и форма бетаина (IIБ), поглощающая при более длинных волнах. Как стандартные соединения для определения поглощения бетаинной формы мы использовали N-метилбетаины 2-фенил-

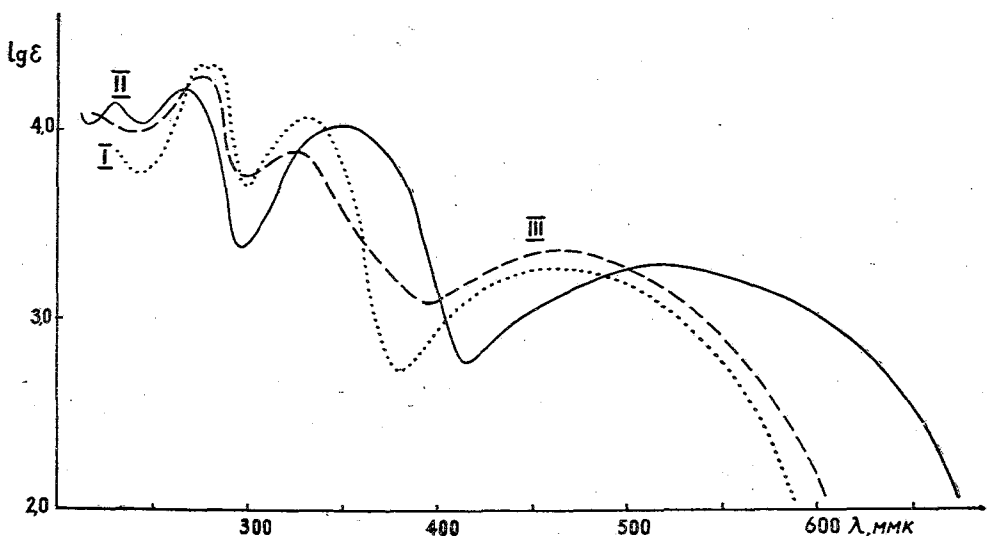
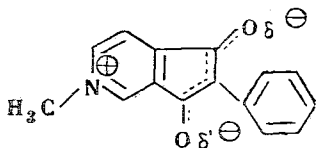


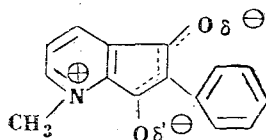
Рис. 2. УФ спектры $2 \cdot 10^{-5}$ M растворов 2-фенил-5-азаиндандиона-1,3 в 50% этаноле, содержащем:

I — 2 мол/л KOH (IIA); II — 0,1 мол/л H_2SO_4 (IIB); III — 2 мол/л HCl (VIa).

азаиндандионов-1,3, полученные при алкилировании I и II диметилсульфатом в щелочной среде.



IV



V

Фиолетовый $2 \cdot 10^{-5}$ M раствор N-метилбетаина 2-фенил-5-азаиндандиона-1,3 (IV) в длинноволновой области имеет максимум поглощения при 536 мμ (ϵ 2020) (рис. 3). Спектр N-метилбетаина 2-фенил-4-азаиндандиона-1,3 (V) в этом районе имеет более сложный характер — наблюдается широкая полоса поглощения с выраженным максимумом при 411 мμ (ϵ 11400) и плоским перегибом в интервале 486—570 мμ (ϵ 3600—1625) (рис. 4).

Очень похожую по форме, но меньшей интенсивности кривую поглощения по сравнению с кривой поглощения N-метилбетаинами IV и V показывают подкисленные (0,1 M H_2SO_4 — 50% этанол) растворы I и II (рис. 1 и 2). Это углубление окраски при подкислении можно наблюдать также визуально. Из вышесказанного следует, что 0,1 M серная кислота способствует протонизации атома азота, т. е. образованию бетаинной формы (Б). Однако любой из бетаинов может быть рассмотрен как анион протонизированного или метилированного при азоте азаиндандиона. Очевидно, что отличающееся поглощение анионов, содержащих цикл пиридина (IA, IIA) и пиридиния (IB, IIB, IV, V), связано с различным распределением электронной плотности в этих системах. Мы полагаем, что в пиридиновых соединениях электронная плотность

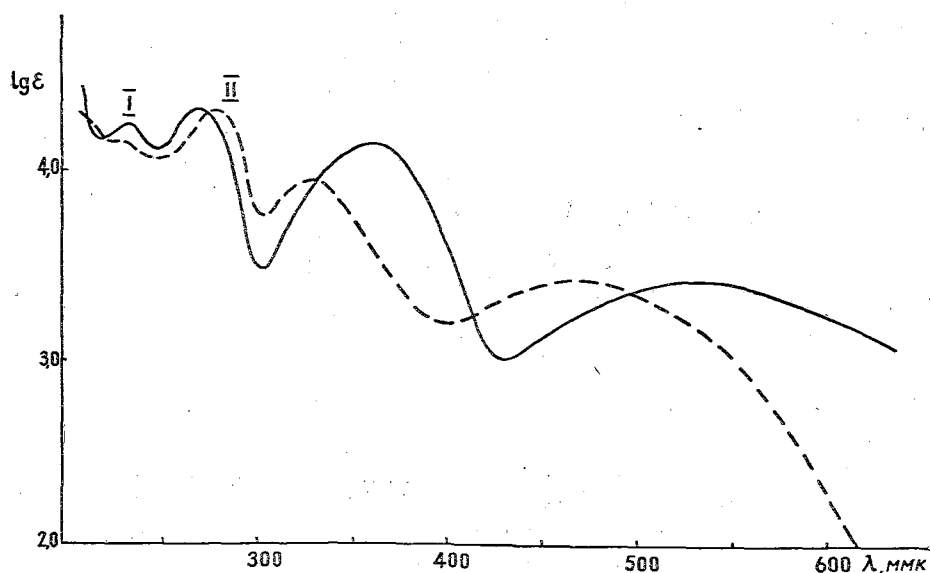


Рис. 3. УФ спектры N-метилбетаина 2-фенил-5-азаиндандиона-1,3 (IV):
 I — $2 \cdot 10^{-5}$ M раствор V в 50% этаноле, содержащем 2 мол/л HCl; II — $2 \cdot 10^{-5}$
 M раствор V в 50% этаноле.

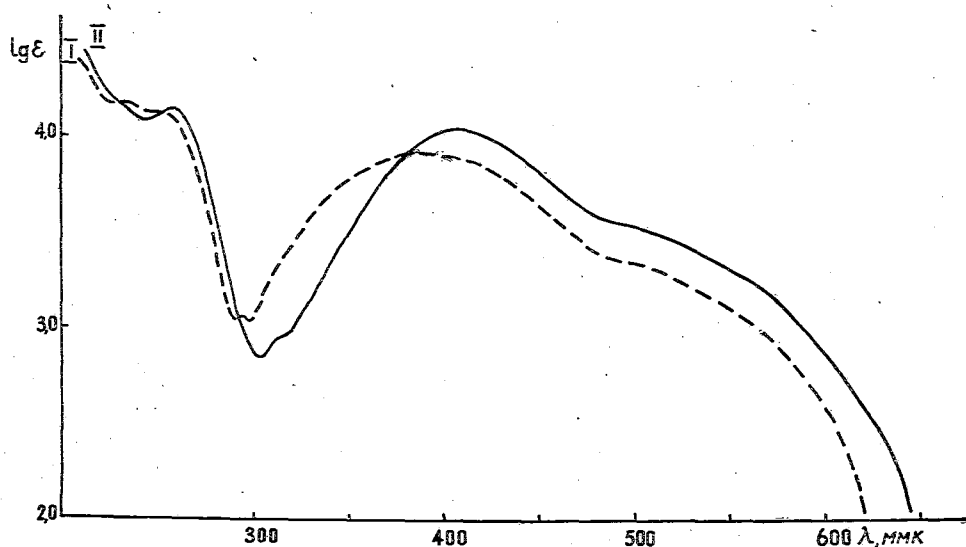


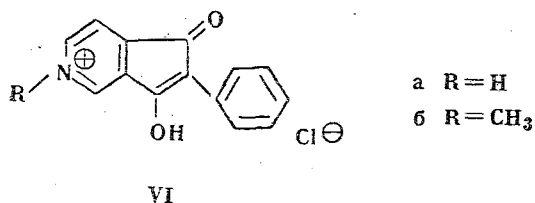
Рис. 4. УФ спектры N-метилбетаина 2-фенил-4-азаиндандиона-1,3 (V):
 I — $2 \cdot 10^{-5}$ M раствор V в 50% этаноле; II — $2 \cdot 10^{-5}$ M раствор V в 50% этаноле,
 содержащем 2 мол/л HCl.

между узловыми углеродными атомами увеличена и приближается к таковой для двойной связи. В этом отношении бетаины можно сравнить с анионами 2-фенил-4, 5, 6, 7-тетрагидроиндандиона и 2, 4, 5-трифенилциклопентен-4-диона-1,3, которые также поглощают при 520—530 мμк (ϵ 900—300)⁸.

В подкисленных растворах (0,1 M HCl) диссоциация III обычно полностью подавлена⁷ и в зависимости от растворителя преобладает дике-

тонная или енольная форма. В случае же 2-фенилазаиндандионов в растворе 0,1 М серной кислоты протонизация при атоме кислорода не протекает, из чего следует, что енольные формы протонизированных или метилированных при азоте 2-фенилазаиндандионов являются сильными кислотами — полностью диссоциированными в подкисленных водно-спиртовых растворах с $pH \sim 0,7$.

Нами исследовались растворы I и II, а также их N-метилбетаинов (IV и V) в 50% этаноле, содержащем 2 мол/л HCl. II и IV в этих условиях обладают почти одинаковым поглощением (рис. 2 и 3). Длинноволновый максимум II сдвинут гипсохромно по сравнению со спектром II в растворе, содержащем 0,1 мол/л H₂SO₄, и находится при 470 мкм (ϵ 2300). Повышенная концентрация водородных ионов способствует протонизации атома кислорода, и здесь, наверно, образуется хлористоводородная соль енольной формы N-протонизированного или соответственно N-метилированного 2-фенил-5-азаиндандиона — VIa и VIб:



Спектры I и V в 50% этиловом спирте, содержащем 2 мол HCl, также имеют приблизительно одинаковый характер (рис. 4), но явно отличаются от только что рассмотренных кривых поглощения 5-азаиндандионов в тех же условиях. Как раствор I, так и раствор V в 2 М HCl имеет максимум поглощения при 392—394 мкм (ϵ 7300—8300), переходящий в широкое батохромно сдвинутое плечо в диапазоне 460—570 мкм (ϵ 2800—1200). Такая спектральная картина более напоминает поглощение бетаинных форм (IIб и V), чем енолов β -дикарбонильных соединений, и свидетельствует о том, что даже в растворе 2 М HCl протекает только незначительная протонизация I и V при кислородном атоме с образованием енольных форм пиридиниевых соединений, являющихся более сильными кислотами, чем соответствующие производные 5-азаиндандиона VIa и VIб.

Из проведенных исследований можно заключить, что глубокая окраска 2-фенилазаиндандионов-1,3 связана с появлением бетаинных форм, невозможных для 2-фенилиндандиона-1,3. Вопрос о предполагаемой ассоциации и ее значении в свойствах, проявляемых 2-фенилазаиндандионами, требует дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Th. Zincke, E. Winzheimer, Ann., 1896, 290, 321.
2. V. Fels, Ber., 1904, 37, 2137.
3. Л. Э. Нейланд, Г. Я. Ванаг, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1964, 203.
4. Я. Ф. Фрейманис, Г. Я. Ванаг, ЖОХ, 1960, 30, 3362.
5. О. Нейланд, в сб.: Циклические β -дикетоны, Изд-во АН Латв. ССР, Рига, 1961, 41.
6. Я. Я. Линаберг, А. Р. Вейс, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1962, 213.
7. Я. Линаберг, О. Нейланд, А. Вейс, Г. Ванаг, ДАН, 1964, 154, 1385.
8. Я. Я. Линаберг, Э. Я. Грен, Г. Я. Ванаг, А. Р. Вейс, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1963, 325.

ULTRAVIOLET SPECTRA OF 2-PHENYL-4-
AND 2-PHENYL-5-AZAINDANEDIONES-1,3L. E. Neilande, G. J. Vanags
Riga Polytechnical Institute*Received October 14, 1964*

UV spectra of 2-phenyl-4-azaindanedione-1,3, 2-phenyl-5-azaindanedione-1,3 and of their N-methylbetaines have been studied. In neutral water-alcohol $2 \cdot 10^{-5} M$ solutions 2-phenyl-4-azaindanedione-1,3 exists in anion form whereas in solutions of 2-phenyl-5-azaindanedione anion and betaine forms are in equilibrium. Solutions of 2-phenyl-azaindanediones-1,3 in $1 M$ sulphuric acid are characterized by a wide fairly intensive absorption band at about $500 m\mu$ which is indicative of the presence of the betaine form. In $2 M$ hydrochloric acid solution protonization of 2-phenylazaindanediones-1,3 and their N-methylbetaines occurs at the oxygen atom with formation of N-protonized or, respectively, N-methylated 2-phenylazaindanediones in the enol form.