

лового спирта, т. пл. 170°; полностью аналогично препарату, описанному нами ранее [2].

Найдено %: С 37.4; Н 4.07; N 16.10. $C_8H_{10}O_2N_3Cl$. Вычислено %: С 36.92; Н 3.87; N 16.15.

4-Оксо-6-метилпиримидино-2,3:2',3'-4-метилдигидроимидазолон-5' (VIII). 2 г 2-[α -бромпропиониламино]-4-окси-6-метилпиримидина (VII) обливались 40 мл жидкого аммиака. В запаянной стеклянной ампуле раствор оставлялся стоять в течение нескольких суток. Остаток, получившийся после удаления аммиака, перекристаллизовался из воды. Т. пл. 282° (с разложением). Вещество аналогично описанному нами ранее [2].

Найдено %: С 53.12; Н 5.09; N 23.29. $C_8H_9O_2N_3$. Вычислено %: С 53.63; Н 5.03; N 23.46.

Выводы

1. Разработан способ получения моно-, ди- и триаминоацильных производных по аминной группе 2-аминопиримидинов и гуанина путем воздействия на них ангидридов α -галондоалифатических кислот и последующего аминирования. Изучена сравнительная гидролитическая стойкость полученных соединений.

2. В некоторых случаях при реакции ангидридов α -бромалифатических кислот с аминокислотными производными 2-аминопиримидинов наблюдается реакция переацилирования. Такая реакция показана на примере образования 2-[α -бромпропиониламино]-4-окси-6-метилпиримидина из 2-глициламино-4-окси-6-метилпиримидина под действием ангидрида бромпропионовой кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

[1] М. А. Прокофьев, Э. А. Румянцева, Д. Я. Росина и Э. Д. Сопац, Уч. зап. МГУ, 157, 849 (1951). — [2] М. А. Прокофьев, Е. Г. Антонович, Ю. П. Швачкин, ДАН СССР, 37, 783 (1952).

Поступило в Редакцию
28 июня 1954 г.

Московский Государственный
университет

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И СТРОЕНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ХИНОЛИНА, СЛУЖАЩИХ ИСХОДНЫМИ ПРОДУКТАМИ ДЛЯ СИНТЕЗА ПРОТИВОМАЛЯРИЙНЫХ СРЕДСТВ

II. О ТАУТОМЕРИИ 2- И 4-МЕТИЛПИРИДИНОВ*

В. И. Близнюков и В. М. Резников

2- и 4-амино-, метил- и оксипиридины по своим химическим свойствам резко отличаются от соответствующих замещенных в третьем положении. После работ Чичибабина [1] в литературе прочно установилось мнение, что специфические особенности этих соединений обусловлены таутомерией. Однако Гольдфарб [2] нашел данные, опровергающие таутомерию 2-аминопиридина, а Андерсон [23] — 4-аминопиридина. Одним из нас [3] при подробном спектрографическом исследовании в ультрафиолетовой области было установлено, что действительно у 2- и 4-аминопиридинов таутомерия не имеет места, и в дальнейшем эта точка зрения нашла подтверждение в других работах [21, 22], поэтому нам представлялось интересным распространить исследования на метил- и оксипиридины.

* Краткое сообщение из кандидатской диссертации В. М. Резникова.

В настоящем исследовании рассматриваются спектры поглощения пиридина и 2- и 4-метилпиридинов. Для анализа спектров поглощения пиридина и его производных были использованы закономерности, найденные Валяшко [7] в спектрах производных бензола. Им было установлено, что введение в молекулу бензола электронопритягивающих групп, таких, как нитрогруппа, альдегидная группа и др., обуславливает появление в спектрах двух полос поглощения в среднем ультрафиолете (спектр „ α -типа“). Наличие в молекуле бензола электроноотдающих групп, таких, как гидроксильная или аминогруппа, обуславливает образование в спектре одной полосы поглощения („ ϕ -типа“). Накопление в бензольном кольце нескольких электронопритягивающих групп (диальдегиды, нитроальдегиды) характеризуется увеличением интенсивности поглощения и небольшим bathochromным сдвигом кривой, однако α -тип спектра остается неизменным. Накопление в кольце нескольких электроноотдающих групп (диамины, двухатомные фенолы и др.) также вызывает увеличение интенсивности поглощения, но при сохранении фенольного типа спектра поглощения. Присутствие в молекуле бензола заместителей обоого рода в случае их орто-положения вызывает развитие α -спектра (или „орто-типа“) с двумя высокоинтенсивными полосами поглощения. При пара-положении заместителей возникающие „пара-полосы“ усиливают спектр фенольного типа с одной высокоинтенсивной полосой поглощения (спектр „пара-типа“) в среднем ультрафиолете.

Спектры поглощения пиридина

Спектр поглощения пиридина в ультрафиолете изучался многократно и в различных растворителях. Впервые Хартли [5] обнаружил одну широкую полосу с максимумом при λ 2530 Å. Эта же полоса была найдена и другими исследователями [6, 24]. Фишер и Стейнер [7] нашли в гексане группу из пяти узких полос сбоку от основной полосы, которые сливаются в воде и в этаноле. Наконец, было установлено, что и основная полоса (2530 Å) обладает тонкой структурой и состоит из трех узких полос [8]. Некоторые авторы на основании внешнего сходства отождествляют спектр пиридина со спектром бензола [7]. Спонер и Штюклен [9], анализируя спектр поглощения пиридина в парах и рассматривая главные элементы симметрии пиридина и бензола, нашли, что спектр поглощения пиридина обладает большим сходством со спектрами замещенных бензола, чем со спектром самого бензола.

Однако следует учитывать, что при анализе спектров поглощения недостаточно рассмотреть элементы симметрии молекулы, так как важную роль играет и природа заместителей, взаимодействие которых с π электронами кольца обуславливает оптические свойства электронной оболочки молекулы. При одном и том же типе симметрии, но при различном характере заместителя (является ли он электроноотдающим или электронопритягивающим), спектры поглощения молекулы будут резко отличны. Этот факт отражен в вышеописанных закономерностях, найденных Валяшко в ряду производных бензола.

Пиридин в среднем ультрафиолете имеет две полосы (рис. 1, кривая 1), характерные для спектра „ α -типа“, и, следовательно, по спектрам поглощения напоминает собой нитробензол или бензальдегид, причем и по интенсивности его полосы лежат ближе к нитробензолу, чем к самому бензолу. При таком сравнении (пиридина с нитробензолом) наряду с тождественностью элементов симметрии будет наблюдаться весьма близкое сходство также в структуре, положении и интенсивности спектральных полос. В подтверждение высказанных соображений ниже приводятся данные измерений. В табл. 1 сопоставлены положение и интенсивность полос поглощения пиридина, бензола и нитробензола.

ТАБЛИЦА 1*

№№ п.п.	Наименование	Максимум малоинтенсивной полосы			Максимум основной полосы		
		λ (в Å)	ϵ	$\epsilon : \epsilon$ нитробензола	λ (в Å)	ϵ	$\epsilon : \epsilon$ нитробензола
1	Пиридин (от ϵ 100 до ϵ 2000, по Фишеру и Стейнеру) в гексане	2810	640	1 : 1.2	2520	2090	1 : 2
2	Бензол (по Фишеру и Стейнеру) в гексане	2680	8	1 : 100	2550	200	1 : 20
3	Нитробензол (по Валяшко) в гексане	2800	790	1	2520	4270	1

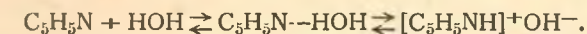
Сопоставление кривых поглощения пиридина, бензола и нитробензола, изображенных на рис. 1 и табл. 1, показывает, что первая основная полоса поглощения (рис. 1, кривые 1, 4, 5), лежащая у всех трех соединений при $\lambda_{\text{макс.}}$ 2500—2520 Å, по интенсивности у пиридина больше, чем у бензола, в 10 раз и меньше, чем у нитробензола, только в 2 раза. Еще большее отличие наблюдается в положении малоинтенсивной полосы у бензола и пиридина, и, напротив, сходство у пиридина и нитробензола. Эта полоса у бензола слабее по интенсивности в 100 раз и смещена в сторону более коротких волн на 120 Å, в то время как у нитробензола и пиридина она расположена в одной и той же области длин волн и обладает одинаковой интенсивностью.

Таким образом, сравнение спектров поглощения бензола, пиридина и нитробензола говорит о том, что кольцевой азот в оптическом отношении напоминает нитро- или альдегидную группу.

На сходство кольцевого азота с нитрогруппой, понидимому, впервые указал Чичибабин [10], а затем эта мысль была подробнее развита Сиджником [11] и особенно Мошером [12].

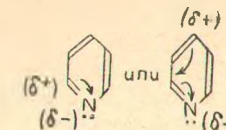
Кольцевой азот (электронопритягивающий заместитель), вступая во взаимодействие с π -электронами кольца, деформирует электронную систему молекулы пиридина таким образом, что во 2- и 4-положениях создается некоторый положительный заряд.

В спектрах возникают соответствующие полосы поглощения, подобные тем, которые имеются в спектрах нитробензола или бензальдегида. В результате увеличивается интенсивность основной полосы поглощения пиридина по сравнению с бензолом в 10 раз. В дипольных растворителях, способных связывать „нековалентную“ электронную пару кольцевого азота, таких, как вода, этанол, хлороформ, пиридин ведет себя, как слабое основание, и может образовывать непрочные продукты присоединения. В растворе образуется равновесная система:

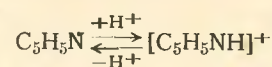


В указанном выше примере образование катиона пиридиния сопровождается усилением интенсивности поглощения в 1.7 раза по сравнению с интенсивностью поглощения в недипольном гексане (рис. 1, кривые 2, 3).

* В табл. 1 положение максимума поглощения основной полосы бензола и малоинтенсивной полосы пиридина определено как среднее арифметическое из положений максимумов поглощения группы полос.



С кислотами пиридин образует соль:



Концентрация катиона пиридиния возрастает, и параллельно с ней растет интенсивность основной полосы в 2.5 раза по сравнению с по-

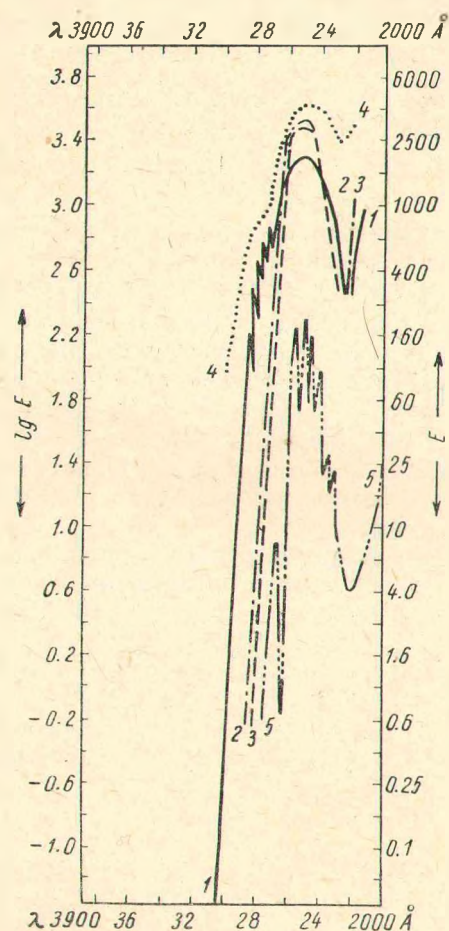


Рис. 1. 1 — пиридин в гексане от $2 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-1}$ мол. (от $\epsilon 100$ до $\epsilon 2000$, по Фишеру и Стейнеру), 2 — пиридин в этаноле от $2 \cdot 10^{-1}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ мол., 3 — то же в воде, 4 — нитробензол в гексане, по Валяшко (часть кривой), 5 — бензол в гексане, по Фишеру и Стейнеру.

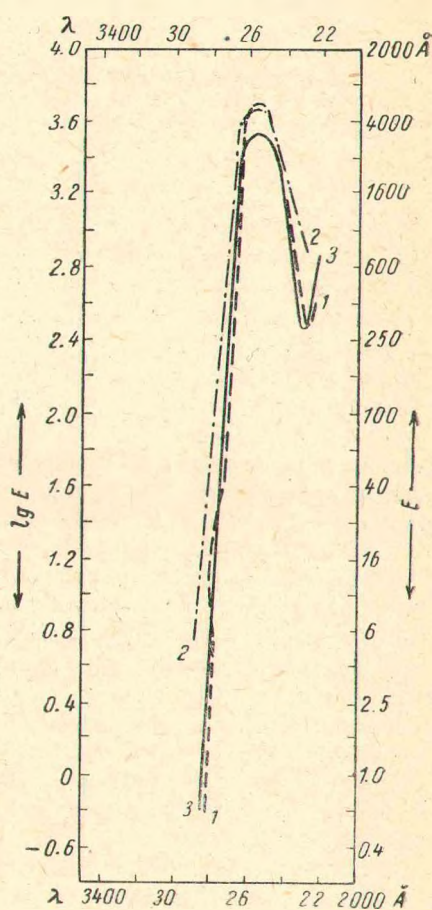


Рис. 2. 1 — пиридин в 16.5 мол. серной кислоте от $2 \cdot 10^{-1}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ мол., 2 — пиридин в этаноле (1:1 мол. HCl) от $2 \cdot 10^{-2}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ мол., 3 — пиридин в этаноле.

глошением в гексане и в 1.4 раза по сравнению с поглощением в воде и в этаноле (рис. 2, кривые 2, 3).

Процесс солеобразования, повидимому, завершается при соотношении пиридина и кислоты в молях 1:1, так как в концентрированной 98% серной кислоте дальнейшее изменение интенсивности не наблюдается. Данные измерений приводятся в табл. 2.

Рассмотрение спектров поглощения и химических свойств пиридина указывает на двойственную природу кольцевого азота: притягивая

электроны, он ведет себя как электропритягивающий заместитель, а отдавая электроны, он способен образовывать аммонийные соли.

ТАБЛИЦА 2

№№ п.п.	Наименование	Максимум основной полосы		ϵ (в гексане); ϵ (в растворе)
		λ (в Å)	ϵ	
1	Пиридин в гексане	2520	2090	1 : 1.7
2	Пиридин в воде	2530	3600	
3	Пиридин в этаноле	2530	3600	1 : 1.7
4	Пиридин в этанольном растворе хлористого водорода (соотношение 1:1)	2545	5200	1 : 2.5
5	Пиридин в концентрированной 98% серной кислоте	2525	5200	1 : 2.5

Спектры поглощения 4-метилпиридина

Спектры поглощения 4-метилпиридина в водных растворах впервые исследованы Герингтоном^[13], а затем Дайникером^[14]. Авторами найдена одна широкая полоса, обладающая тонкой структурой.

Спектры поглощения 4-метилпиридина нами изучены в гексане, в воде, этаноле, хлороформе, в этилате натрия, этанольном растворе хлористого водорода и в концентрированной 98% серной кислоте. Спектры поглощения изучались во всех растворителях в интервале концентрации от $2 \cdot 10^{-1}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ мол. В гексане 4-метилпиридин при концентрации $2 \cdot 10^{-1}$ мол. растворяется лишь при нагревании.

В этом интервале концентрации в гексане найдена одна широкая полоса с максимумом при $\lambda 2620 \text{ Å}$ и $\epsilon 2000$ (рис. 3, кривая 1).

Сравнение кривых спектров поглощения 4-метилпиридина и *п*-нитротолуола в гексане (рис. 3, кривые 1, 5) показывает приблизительное сходство. Это объясняется не равноценностью кольцевого азота и нитрогруппы, а лишь сходством в их электропритягивающем влиянии на электронную систему кольца. Максимумы поглощения основной полосы находятся при одних и тех же длинах волн и различаются только по интенсивности. При введении метильной группы в молекулу пиридина происходит bathochromное смещение, сходное с таковым при переходе от нитробензола к *п*-нитротолуолу. Это объясняется тем, что между метильной группой и нитрогруппой в молекуле *п*-нитротолуола и кольцевым азотом и метильной группой в молекуле 4-метилпиридина устанавливается σ, π -сопряжение, разрыхляющее электронную систему молекулы и поэтому требующее меньшей затраты энергии для своего возбуждения. В растворителях, способных связывать „нековалентную“ электронную пару азота (вода, этанол, хлороформ), и в кислотах интенсивность основной полосы поглощения возрастает в 1.5—2.5 раза, а кроме того, одновременно, в кислотах кривая несколько смещается в сторону более длинных волн (рис. 3, кривые 3, 4, 7, 8), однако пиридиновый тип поглощения остается неизменным. В табл. 3 приведены данные измерений, характеризующие положения максимумов поглощения 4-метилпиридина в различных растворителях.

Увеличение интенсивности поглощения основной полосы 4-метилпиридина в этаноле, воде, хлороформе и в кислотах по сравнению с поглощением в гексане объясняется, как и у пиридина, образованием катиона пиридиния.

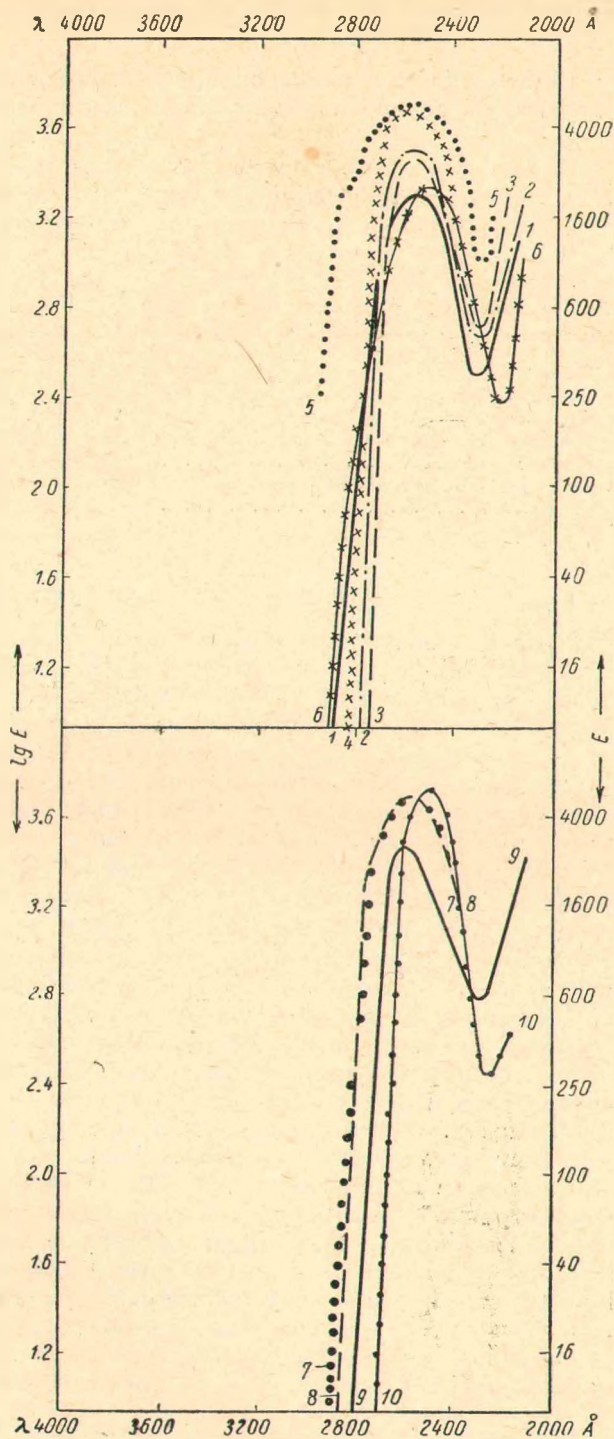


Рис. 3. 1—4-метилпиридин в гексане от $2 \cdot 10^{-2}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ мол., 2—то же в этаноле, 3—то же в воде, 4—то же в хлороформе, 5—*n*-нитротолуол в гексане, по Валяшко (часть кривой), 6—пиридин в гексане, 7—4-метилпиридин в этаноле (1:1 мол. HCl) от $2 \cdot 10^{-2}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ мол., 8—то же в 16.5 мол. серной кислоте от $2 \cdot 10^{-2}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ мол., 9—то же в этаноле, 10—пиридин в 16.5 мол. серной кислоте.

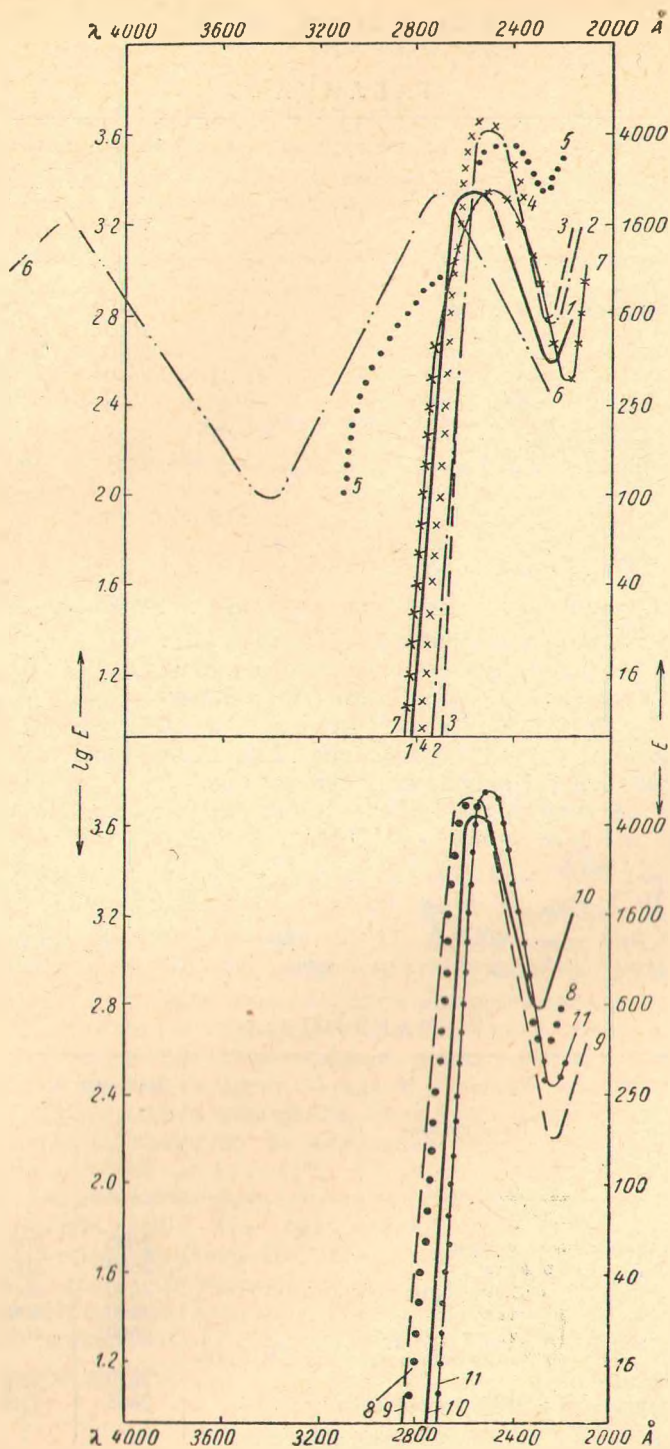


Рис. 4. 1—2-метилпиридин в гексане от $2 \cdot 10^{-2}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ мол., 2—то же в этаноле, 3—то же в воде, 4—то же в хлороформе, 5—*o*-нитротолуол в гексане по Валяшко (часть кривой), 6—1-метил-2-метиленидгидропиридин в эфире, по Андерсону и Сигер, 7—пиридин в гексане, 8—2-метилпиридин в этаноле (1:1 мол. HCl) от $2 \cdot 10^{-2}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ мол., 9—то же в 16.5 мол. серной кислоте, 10—2-метилпиридин в этаноле, 11—пиридин в 16.5 мол. серной кислоте.

ТАБЛИЦА 3

№№ п.п.	Наименование	Максимум основной полосы		ε (в гекса- не): ε (в рас- творит.)
		λ (в Å)	ε	
1	4-Метилпиридин в гексане	2615	2000	1 : 1
2	" в воде	2600	3200	1 : 1.5
3	" в этаноле	2620	3200	1 : 1.5
4	" в этилате натрия	2620	3200	1 : 1.5
5	" в хлороформе	2620	4100	1 : 2.1
6	" в этанольном растворе HCl (со- отношение 1 : 1)	2615	5200	1 : 2.5
7	4-Метилпиридин в 16.5 мол. серной кислоте	2605	5200	1 : 2.5

Спектры поглощения 2-метилпиридина

2-Метилпиридин был спектрографически исследован несколькими авторами [5, 6, 15], которые нашли одну полосу поглощения с $\lambda_{\text{макс.}}$ 2610 Å. Позже было показано, что эта полоса обладает тонкой структурой [13, 14].

Спектры поглощения 2-метилпиридина нами изучены в гексане, воде, хлороформе, в растворе этилата натрия, в этанольном растворе хлористого водорода (при соотношении 2-метилпиридина и HCl в молях 1 : 1) и в концентрированной 98% серной кислоте.

Во всех растворителях, кроме гексана, 2-метилпиридин изучался в интервале концентрацией от $2 \cdot 10^{-1}$ до $2 \cdot 10^{-1}$ мол. Найдена одна полоса с $\lambda_{\text{макс.}}$ 2600 Å. В гексане 2-метилпиридин исследовался от жидкого до $2 \cdot 10^{-1}$ мол. В этом интервале концентраций также найдена одна полоса при $\lambda_{\text{макс.}}$ 2600 Å. Положение максимумов и интенсивности основной полосы поглощения для 2-метилпиридина приведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

№№ п.п.	Наименование	Максимум основной полосы		ε (в гекса- не): ε (в рас- творит.)
		λ в Å	ε	
1	2-Метилпиридин в гексане	2600	2000	
2	" в воде	2600	4000	1 : 2.0
3	" в хлороформе	2630	4500	1 : 2.2
4	" в этаноле	2600	4000	1 : 2.0
5	" в этилате натрия	2600	4000	1 : 2.0
6	" в этанольном растворе HCl (со- отношение 1 : 1)	2620	5200	1 : 2.6
7	2-Метилпиридин в 98% серной кислоте	2605	5200	1 : 2.6

На рис. 4 приведены кривые спектров поглощения 2-метилпиридина в нейтральных растворителях (кривые 1, 2, 3, 4) и в кислотах (кривые 8, 9) (в этилате натрия 2-метилпиридин поглощает так же, как в этаноле, и поэтому кривые не приводятся). Данные измерений, приведенные на рис. 4 и в табл. 4, свидетельствуют о том, что под влиянием полярных растворителей таких, как вода, этанол, хлороформ, а также в растворах кислот происходит повышение интенсивности по-

глощения 2-метилпиридина в 2—2.5 раза по сравнению с поглощением в гексане. Это возрастание интенсивности, как и в предыдущих случаях, объясняется связыванием молекулами растворителя „нековалентной“ электронной пары кольцевого азота и усилением сопряжения кольцевого азота с метильной группой.

Эффект σ, π -сопряжения в молекуле 2-метилпиридина по своему характеру напоминает сопряжение метильной группы с нитрогруппой в молекуле 2-нитротолуола, что сказывается в оптическом сходстве этих соединений (рис. 4, кривые 1 и 5).

Таким образом, спектрографическое исследование растворов пиридина и 2- и 4-метилпиридинов в нейтральных, кислых и основных растворителях показывает, что их спектры поглощения относятся к пиридиновому типу и подобны спектрам соответствующих нитропроизводных бензольного ряда. Полосы поглощения, характерные для метилendigидропиридиновой таутомерной формы, во всех трех типах растворителей не обнаруживаются, что особенно хорошо видно при сопоставлении спектра 2-метилпиридина со спектром поглощения 1-метил-2-метилendigидропиридина (рис. 4, кривые 1, 7).

Пиридиновое строение 2- и 4-метилпиридинов подтверждается и инфракрасными спектрами и спектрами комбинационного рассеяния. Известно [16], что инфракрасные спектры 2- и 3-метилпиридинов тождественны, а для 3-метилпиридина таутомерия невозможна уже из структурных соображений. В спектрах комбинационного рассеяния всех трех метилпиридинов обнаружена [17] сильная линия с ν 990 см^{-1} , совершенно такая же, как в спектрах толуола, ксилола и мезитилена.

Наконец, измерения парахора, молекулярной рефракции и дипольных моментов [18] подтверждают, что метилпиридины существуют только в пиридиновой форме.

Что касается двойственной реакционной способности метилпиридинов, то она (реакционная способность) является следствием не таутомерии, а σ, π -сопряжения. В зависимости от условий реакции и влияния действующего агента происходит перенос реакционного центра с кольцевого азота на метильную группу, и обратно. Такая точка зрения находит подтверждение в том, что метильная группа у четвертичных аммониевых соединений метилпиридиния обладает большей реакционной способностью, чем у свободного основания, хотя здесь таутомерия исключена.

Для спектрографического исследования пиридин, 2- и 4-метилпиридины очищались через оксалаты [19]. О чистоте препаратов судили по температуре плавления пикратов: пиридина 166°, 2-метилпиридина 163° и 4-метилпиридина 164°. По литературным данным [20], температура плавления пикратов пиридина 167°, 2-метилпиридина 163—164°, 4-метилпиридина 165—167°. Фотографирование спектров производилось на кварцевом спектрографе Хильгера. В качестве источника света служила искра между железовольфрамовыми электродами, дающая спектр от видимой области до 2000 Å.

Выводы

1. Изучены спектры поглощения в ультрафиолете пиридина, 4-метилпиридина и 2-метилпиридина в гексане, воде, этаноле, хлороформе, этанольном растворе хлористого водорода, 98% серной кислоте и этилате натрия.

2. Показан двойственный характер кольцевого азота, выражающийся в притягивании электронов из пиридинового кольца (сходство с нитрогруппой) и в отдаче электронов, при образовании солей аммонийного характера.

3. Высказано предположение, что повышение интенсивности и bathochrome смещение основной полосы поглощения у 2- и 4-метилпиридинов по сравнению с пиридином обусловлено σ, π -сопряжением кольцевого азота с метильной группой, и дано объяснение их двойственной реакционной способности с привлечением представлений о переносе реакционного центра.

4. Явление таутомерии по спектрам поглощения в ультрафиолете для 2- и 4-метилпиридинов не подтверждается.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А. Е. Чичибабин, ЖРХО, 59, 447 (1927). — [2] Я. Л. Гольдфарб, О. Сеткина, Я. Л. Данюшевский, ЖОХ, 78, 124 (1948). — [3] В. И. Близиных, ЖОХ, 22, 1207 (1952). — [4] Н. А. Валяшко, Тр. ХХТИ, 7, 3 (1943). — [5] Hartley, J. Chem. Soc., 47, 685 (1885). — [6] F. Becker a. E. Baly, J. Chem. Soc., 97, 1122 (1907). — [7] H. Fischer et P. Steiner, C. r., 775, 882 (1922). — [8] L. Marchlewski a. J. Pizlo, Bull. Akad. Polon. (Letters), 1, 2A, 24 (1934). — [9] U. Sponer a. U. Stuklen, J. Chem. Phys., 74 (2), 101 (1946). — [10] А. Е. Чичибабин. Основные начала органической химии. Госхимиздат, 646 (1931). — [11] N. V. Sidgwick. The organic chemistry of Nitrogen. Oxford, 552 (1943). — [12] См. Гетероциклические соединения, ИЛ, 311—372 (1953). — [13] E. F. Herington, Discus. of Farad. Soc., № 9, 26 (1950). — [14] H. U. Daeniker, Helv. Chim. Acta, 35, 1956 (1952). — [15] J. E. Purvis, J. Chem. Soc., 95, 294 (1909). — [16] C. H. Gartwright a. J. Errera, C. r., 200, 914 (1935). — [17] R. Manzoni—Ansidei, Boll. Sci. Facolta Chim., 1940, 137; Ch. A., 1942, 6904. — [18] S. Ray, J. Indian Chem. Soc., 77, 499 (1934); K. Auwers u. R. Kraul, Z. phys. Ch., 176, 448 (1925); D. G. Leis a. B. C. Carran, J. Am. Chem. Soc., 67, 80 (1945). — [19] М. С. Рождественский, А. Г. Пукирев, М. С. Маслова, Тр. Инст. чист. хим. реактивов, вып. 74, 76 (1935). — [20] А. Е. Чичибабин, П. А. Мошкин, Л. С. Тяжелова, ЖРХО, 54, 417 (1924). — [21] J. D. Goulden, J. Chem. Soc., 1952, 2939. — [22] C. L. Angyal a. R. L. Werner, J. Chem. Soc., 1952, 2911. — [23] L. C. Anderson a. N. W. Seeger, J. Am. Chem. Soc., 77, 343 (1949). — [24] A. Hantzsch, Ber., 44, 1820 (1911).

Поступило в Редакцию
21 мая 1954 г.

Харьковский фармацевтический
институт

ИССЛЕДОВАНИЯ В РЯДУ АНТРАХИНОНА

XXI. О ГИДРОЛИЗЕ ХЛОРИСТОЙ α -АНТРАХИНОНИЛ-РТУТИ *

В. В. Козлов и Б. И. Белов

Как было показано одним из нас [1], реакция сульфирования антрахинона на α -сульфо кислоту, по М. А. Ильинскому [2], в присутствии ртутных солей протекает в две стадии — меркурирования антрахинона и сульфирования ртутного соединения.

Было также показано [3], что реакция десульфирования или гидролиза α -сульфо кислот антрахинона, осуществляемая в присутствии солей ртути, также протекает через образование промежуточного ртутьсодержащего соединения антрахинона.

В данном сообщении мы приводим результаты наших исследований по гидролизу α -ртутьсодержащего соединения антрахинона. Для этого нами прежде всего взята хлористая α -антрахинонил-ртуть, являющаяся исходным продуктом для синтеза сернокислой α -антрахинонил-ртути [4],

* Сообщение XX, см. Сообщения членов ВХО им. Д. И. Менделеева, вып. 4, 5 (1950).