

В результате исследований, выполненных на кафедре ХТОСА КНИТУ, на основе аминонитро-соединений синтезирован ряд diaзонитро-имидазолов, одни из которых рекомендованы для практического применения [1-3], другие, благодаря высокой реакционной способности диазогруппы представляют несомненный интерес в качестве полупродуктов при синтезе различных функциональных замещенных в ряду имидазола. Однако полученные diaзонитроимидазолы, в особенности, моонитрозамещенные, обладают рядом неудобств в практическом использовании, основными из которых являются малая химическая стойкость, низкая температура плавления, высокая растворимость в органических растворителях, что затрудняет их выделение, очистку и хранение, а также высокая чувствительность, особенно динитропроизводных, к механическим воздействиям. Одним из наиболее простых и доступных методов превращения diaзосоединений в diaзоаминосоединения или триазины является следующая схема: R - алкил или арил, R' - алкил или H. Триазины способны храниться долгое время без изменения комплекса своих физико-химических свойств. Учитывая это, нами выполнены исследования по синтезу diaзоаминопроизводных нитроимидазолов, при этом преследовалась двоякая цель - химическая стабилизация diaзонитроимидазолов и получение информации о триазинах в ряду имидазола, поскольку в литературе мало сведений об этих соединениях [4]. Для синтеза diaзоаминонитроимидазолов была выбрана схема: Выбор замещенных анилинов был не случаен. Из литературы известно, что образование diaзоаминосоединений сильно зависит от природы азосоставляющей и происходит в том случае, если в молекуле амина отсутствует активированный атом углерода; в противном случае идет реакция азосочетания. Первоначально изучалась реакция первичных аминов с 5-diazонитроимидазолом, которую проводили в следующей последовательности: к раствору ароматического амина медленно дозировали раствор diaзонитроимидазола, полученного diaзотированием 5(4)-амино-4(5)-нитроимидазола по методике, описанной в работе [4]; реагенты были взяты в эквимолекулярных количествах; реакционную массу выдерживали при 0-5°C в течение часа и отфильтровали выпавший осадок. В результате выполненных опытов получены, в зависимости от химического строения ароматического амина, diaзосоединения и азосоединения, некоторые свойства которых представлены в табл. Полученные триазины представляют собой стабильные кристаллические вещества. Плохо растворимые в воде, хлорсодержащих растворителях и спиртах; они не изменяют свои физико-химические свойства при длительном хранении (контрольный срок - один год) в обычных условиях. Триазины не имеют фиксированных точек плавления при достижении температур, указанных в таблице происходит их интенсивное разложение. Водные растворы кислот расщепляют diaзоаминосоединения на их составные части, т.е. на амин и diaзосоединения, что подтверждает сходство их химических свойств с

такowymi диазоаминосоединений ароматического ряда. Таблица 1 – Продукты реакции аминов с диазоимидазолами и некоторые их характеристики № пп

Реагенты	Продукт реакции	Тпл, °С	Цвет кристалла	Выход, %	амин					
1	Анилин	5-диазо-4-нитроимидазол	5(4)-фенилдиазо-амино-4(5)-нитроимидазол	120 разл. ораж.	81					
2	п-толуидин	5-диазо-4-нитроимидазол	5(4)-(п-толил-диазоамино)-4(5)-нитроимидазол	81 разл. ораж.	62					
3	м-толуидин	5-диазо-4-нитроимидазол	5(4)-(м-толил-азо)-4(5)-нитроимидазол	180 темно-оранж.	71					
4	п-амино-фенол	5-диазо-4-нитроимидазол	5(4)-(п-оксифенил-диазоамино)-4(5)-нитроимидазол	90 разл. красн.	59					
5	Окончание таблицы	1	1	2	3	4	5	6	7	5
6	м-амино-фенол	5-диазо-4-нитроимидазол	5(4)-(м-окси-фенилазо)-4(5)-нитроимидазол	156 возг. красн.	67					
7	п-фенилен-диамин	5-диазо-4-нитроимидазол	5(4)-(п-амино-фенилдиазоамино)-4(5)-нитроимидазол	89 разл. темно-красн.	76					
8	м-фенилен-диамин	5-диазо-4-нитроимидазол	5(4)-(м-амино-фенилазо)-4(5)-нитроимидазол	200 темно-красн.	78					
9	2-амино-тиазол	5-диазо-4-нитроимидазол	5(4)-тиозилдиазо-амино-4(5)-нитроимидазол	130 красн.	69					
10	Анилин	5-диазо-2,4-динитроимидазол	5(4)-фенилендиазо-амино-2,4(5)-динитроимидазол	110 оранж.	74					
11	п-толуидин	5-диазо-2,4-динитроимидазол	5(4)-(п-толилазо)-2,4(5)-динитро-имидазол	105 разл. коричн.	63					
12	м-толуидин	5-диазо-2,4-динитроимидазол	5(4)-(м-толилазоамино)-2,4(5)-динитро-имидазол	250 темно-оранж.	68					

Азосоединения – яркоокрашенные кристаллические продукты, плохо растворимые в воде, хлороформе, спиртах, эфире; они в отличие от триазинов стабильны при нагревании и имеют фиксированные точки плавления. Строение синтезированных триазинов и азосоединений доказано элементным анализом и данными ИК-спектров. В спектрах триазинов отсутствует полоса поглощения первичной аминной группы и присутствует полосы поглощения валентных колебаний вторичной аминогруппы (3200-3250 см⁻¹). Исключение составляет триазин, полученный на основе п-фенилендиамина – в этом соединении присутствуют характеристические полосы как первичной (3350-3400 см⁻¹), так и вторичной аминной группы. В спектрах всех соединений интенсивно проявляются полосы поглощения нитрогруппы, имидазольного (14900, 880, 825, 760 см⁻¹) и фенильного колец (1650 см⁻¹). Таким образом, в результате исследований впервые синтезированы ряд диазоаминонитроимидазолов. При этом установлено, что образование последних зависит от природы ароматического амина, т.е. триазины получают в том случае, если амин не имеет достаточно сильного нуклеофильного центра в ароматическом ядре. Синтезированные диазоаминонитроимидазолы являются стабильными соединениями, при синтезе новых нитроимидазольных структур.

Экспериментальная часть Синтез азо-, диазоаминонитроимидазолов К раствору 0,01 моль амина (анилин, п- и м-толуидины, п- и м-аминофенолы, п- и м-фенилен-диамины) в хлороформе (этилацетате) медленно дозируют раствор 0,01 моль диазонитроимидазола в хлороформе при температуре 0-5°С и выдерживают в

течение часа. Отфильтровывают выпавший осадок, промывают 2x10 мл хлороформа, сушат. Получают в случае п-аминосубстратов и тиазола диазоаминонитроимидазолы, а в случае м-амино-субстратов – азонитроимидазолы. Характеристики полученных продуктов представлены ниже.

5(4)-фенилдиазоамино-4(5)-нитроимидазол - оранжевые кристаллы, Тпл. 120°C (с разл.). Найдено, %: С 46,39; N 36,31; H 3,40. C₉H₈N₆O₂. Вычислено, %: С 46,55; N 36,20; H 3,44. ИК-спектр, см-1: 3200-3250 (=NH), 1355, 1530 (NO₂), 788-760 (Im), 1650 (Ph), выход 81%.

5(4)-(п-толилдиазоамино)-4(5)-нитро-имидазол - оранжевые кристаллы, Тпл. 81°C (с разл.). Найдено, %: С 48,59; N 34,21; H 4,12. C₁₀H₁₀N₆O₂. Вычислено, %: С 48,78; N 34,15; H 4,06. ИК-спектр, см-1: 3200-3250 (=NH), 1350, 1540 (NO₂), 880-760 (Im), 1650 (Ph), выход 62%.

5(4)-(м-толилазо)-4(5)-нитроимидазол - темно-оранжевые кристаллы, Тпл. 180°C. Найдено, %: С 49,48; N 34,82; H 3,98. C₁₀H₁₀N₆O₂. Вычислено, %: С 48,78; N 34,15; H 4,06. ИК-спектр, см-1: 3450-3500 (-NH₂), 1340, 1550 (NO₂), 880-760 (Im), 1650 (Ph), выход 71%.

5(4)-(п-оксифенилдиазоамино)-4(5) - нитроимидазол - красные кристаллы, Тпл. 90°C (с разл.). Найдено, %: С 43,49; N 34,01; H 3,28. C₉H₈N₆O₃. Вычислено, %: С 43,55; N 33,87; H 3,23. ИК-спектр, см-1: 3200-3240 (=NH), 1330, 1550 (NO₂), 880-760 (Im), 1650 (Ph), выход 59%.

5(4)-(м-оксифенилазо)-4(5)-нитроимидазол - красные кристаллы, Тпл. 156°C (возг.). Найдено, %: С 43,63; N 33,91; H 3,32. C₉H₈N₆O₃. Вычислено, %: С 43,55; N 33,87; H 3,23. ИК-спектр, см-1: 3450-3500 (-NH₂), 1350, 1530 (NO₂), 880-760 (Im), 1650 (Ph), выход 67%.

5(4)-(п-аминофенилдиазоамино)-4(5)-нитроимидазол - тёмно-красные кристаллы, Тпл. 89°C (с разл.). Найдено, %: С 43,59; N 39,71; H 3,68. C₉H₉N₇O₂. Вычислено, %: С 43,72; N 39,68; H 3,64. ИК-спектр, см-1: 3200-3250 (=NH), 1330, 1550 (NO₂), 880-760 (Im), 1650 (Ph), выход 76%.

5(4)-(м-аминофенилазо)-4(5)-нитро-имидазол - тёмно-красные кристаллы, Тпл. 200°C. C₉H₉N₇O₂. Вычислено, %: С 43,72; N 39,68; H 3,64. ИК-спектр, см-1: 3450-3500 (-NH₂), 1340, 1550 (NO₂), 880-760 (Im), 1650 (Ph), выход 78%.

5(4)-тиозилдиазоамино-4(5)-нитроимида-зол - красные кристаллы, Тпл. 130°C (с разл.). Найдено, %: С 30,21; N 41,13; H 2,11. C₆H₅N₇O₂. Вычислено, %: С 30,13; N 41,00; H 2,09. ИК-спектр, см-1: 3210-3250 (=NH), 1330, 1550 (NO₂), 880-760 (Im), выход 69%.

5(4)-фенилендиазоамино-2,4(5)-динитро-имидазол - красные кристаллы, Тпл. 110°C (с разл.). Найдено, %: С 39,12; N 35,43; H 2,49. C₉H₇N₇O₄. Вычислено, %: С 38,99; N 35,38; H 2,53. ИК-спектр, см-1: 3200-3250 (=NH), 1350, 1530 (NO₂), 880-760 (Im), 1650 (Ph), выход 74%.

5(4)-(п-толилазо)-2,4(5)-динитроимидазол - красные кристаллы, Тпл. 105°C (с разл.). Найдено, %: С 41,38; N 33,71; H 3,12. C₁₀H₉N₇O₄. Вычислено, %: С 41,24; N 33,68; H 3,09. ИК-спектр, см-1: 3440-3500 (-NH₂), 1330, 1550 (NO₂), 880-760 (Im), 1650 (Ph), выход 63%.

5(4)-(м-толилазоамино)-2,4(5)-динитро-имидазол - красные кристаллы, Тпл. 68°C. Найдено, %: С 41,12; N 33,49; H 3,15. C₁₀H₉N₇O₄. Вычислено, %: С 41,24; N 33,68; H 3,09. ИК-спектр, см-1: 3210-3250 (=NH), 1350, 1530 (NO₂), 880-760 (Im), 1650 (Ph), выход 68%.