

В КНИТУ проводятся широкие исследования по синтезу биологически активных веществ на основе ароматических и гетероциклических соединений. Было показано, что введение в ароматическое соединение нитрогрупп не всегда приводит к повышению токсичности, а напротив, придает продуктам высокую биологическую активность [1-3]. Такими объектами могут выступать азосоединения ароматического ряда. Азосоединения обладают достаточно высокой биологической активностью, являются химически доступными объектами и некоторые из них находят применение в качестве лекарственных препаратов. К таким лекарственным препаратам относятся: салазодиметоксин и сульфасалазин (препараты с антимикробными и противовоспалительными свойствами), димазон и азодермин, пиридиум и неопиридиум (антисептики и анальгетики) [4]. Обычно диазосоединения получают диазотированием анилинов нитритом натрия в минеральных кислотах, при этом диазосоединения находятся в растворе. Для реакции азосочетания, свежеполученный раствор диазосоединения прибавляют к раствору азокомпоненты в воде. Данный метод не всегда удобен, так как диазосоединения в растворах малоустойчивы и разлагаются за несколько часов. Нами синтезированы и выделены перхлораты, хлораты, нитраты некоторых ароматических диазосоединений. Многие из них представляют термодинамически устойчивые соединения. Однако они все же обладают свойствами иницирующих веществ. Некоторые диазосоединения вполне стойкие и могут храниться без изменений долгое время [5]. Наши исследования показали, что вполне стабильными диазосоединениями могут выступать производные их сульфатов. Для этого, перед реакцией диазосоединения растворяют в минимальном количестве воды и добавляют по каплям, при охлаждении, к раствору азокомпоненты в воде. Выпавший окрашенный осадок отфильтровывают, сушат. По активности диазокомпоненты их можно расположить в следующий ряд: Из используемых в качестве азокомпонентов производных фенола, наиболее активным оказался резорцин. Азосочетание с ним, проходит даже в кислых средах за несколько минут. При введении в ароматическое ядро фенолов электроноакцепторных групп скорость азосочетания падает. Так с м-хлорфенолом сульфат фенилдиазония взаимодействует только в слабощелочной среде. В нейтральной или слабокислой среде они не реагируют. С производными моонитрофенилдиазония и динитрофенилдиазония в слабокислой среде производные фенола и резорцина взаимодействуют более суток. В слабощелочной среде фенолы образуют более нуклеофильные феноляты, взаимодействие которых с диазосоединениями протекает гораздо быстрее: Поэтому азосочетание с фенолами проводили в слабощелочной среде, добавляя раствор диазосоединения к раствору фенолята. В этих условиях реакция протекает за несколько минут. Свойства полученных азосоединений приведены в табл.1. Таблица 1 - Свойства синтезированных азосоединений

Азосоединение

Тпл 0С Цвет ИК-спектр, см-1 В. % 176 малиновый $\nu\text{NO}_2=1480$, $1320 \nu\text{OH}=3660$
 $\nu\text{N}=\text{N}=1430$ 80 156 Красный $\nu\text{OH}=3620$ $\nu\text{N}=\text{N}=1440$ 74 162 Кр. $\nu\text{NO}_2=1510$, 1340
 $\nu\text{OH}=3660$ $\nu\text{N}=\text{N}=1440$ 73 146 Кр. $\nu\text{NO}_2=1520$, $1370 \nu\text{OH}=3670$ $\nu\text{N}=\text{N}=1440$ 86 153
Кр. $\nu\text{NO}_2=1500$, $1350 \nu\text{OH}=3630$ $\nu\text{Cl}=730$ $\nu\text{N}=\text{N}=1410$ 65 162 Оранжевый
 $\nu\text{NO}_2=1530$, $1370 \nu\text{OH}=3630$ $\nu\text{Cl}=730$ $\nu\text{N}=\text{N}=1420$ 69 143 Оранжевый $\nu\text{OH}=3620$
 $\nu\text{Cl}=730$ $\nu\text{N}=\text{N}=1430$ 64 139 Черн $\nu\text{NO}_2=1500$, $1390 \nu\text{NH}_2=3450$ $\nu\text{N}=\text{N}=1440$ 67
148 Черн $\nu\text{NO}_2=1510$, $1390 \nu\text{NH}_2=3470$ $\nu\text{N}=\text{N}=1435$ 57 186 Оранжевый
 $\nu\text{NO}_2=1510$, $1320 \nu\text{OH}=3670$ $\nu\text{N}=\text{N}=1420$ 91 185 Кр. $\nu\text{NO}_2=1520$, $1320 \nu\text{OH}=3620$
 $\nu\text{Cl}=750$ $\nu\text{N}=\text{N}=1410$ 81 Некоторые из синтезированных азосоединений обладают

довольно высокой биологической активностью к бактериям и грибам.
Экспериментальная часть 1. Синтез сульфата фенилдиазония К смеси 15 мл
ледяной уксусной кислоты и 5,4 мл (0,099 моль) серной кислоты добавляют 1,8 г
(0,02 моль) анилина. Далее при перемешивании при температуре 5°C добавляют

по каплям 9 мл (0,1 моль) изоамилнитрита. Перемешивают 10 мин. Далее при
этой температуре добавляют диэтиловый эфир. Верхний слой декантируют.
Затем масло растирают в небольшом количестве холодного спирта. Масло

превращается в белый кристаллический порошок. Осадок фильтруют,
промывают эфиром и сушат. Выход: 2,9 г (73 %). Тпл = 100°C. ИК: $\nu\text{N}=\text{N}=2250$ см-

1. $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$, Найдено: С-35,5%; Н-3,1%; N-13,9%, Вычислено: С-35,64%; Н-

2,99%; N-13,86%. 2. Синтез сульфата п-нитрофенилдиазония К смеси 15 мл
ледяной уксусной кислоты и 4,5 мл (0,084 моль) серной кислоты при охлаждении

добавляют 1,8 г (0,013 моль) п-нитроанилина. Далее при температуре 10 °С
добавляют по каплям 10 мл (0,117 моль) изоамилнитрита. п-нитроанилин

постепенно растворяется. Перемешивают при этой температуре 20 мин. Далее
добавляют эфир. Выпавший белый осадок фильтруют, промывают холодным

спиртом и эфиром. Выход: 2,1 г. (67 %). Тпл = 110 °С. ИК $\nu\text{N}=\text{N}=2250$ см-1, ν -
 $\text{NO}_2=1530$ см-1, 1340 см-1. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$ Найдено: С -28,9 % ; Н -2,1% ; N -17,1 %.

Вычислено: С -29,15%; Н-2,04%; N -17,00%. 3. Синтез сульфата о-

нитрофенилдиазония К смеси 1,5 мл ледяной уксусной кислоты и 4,5 мл
(0,084 моль) серной кислоты при охлаждении добавляют 1,8 г (0,013 моль) о-

нитроанилина. Далее при температуре 10 °С добавляют по каплям 10 мл (0,117
моль) изоамилнитрита. о-Нитроанилин постепенно растворяется. Перемешивают

при этой температуре 20 мин. Выпавший белый осадок фильтруют, промывают
холодным спиртом и эфиром. Выход: 2,3 г (72 %). Тпл = 150-152 °С. ИК:

$\nu\text{N}=\text{N}=2260$ см-1 $\nu\text{NO}_2=1530$ см-1, 1320 см-1. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$ Найдено: С -29,3 %; Н -

2,0%; N -17,2 %. Вычислено: С -29,15%; Н-2,04%; N -17,00%. 4. Общая методика

азосочетания с фенолами К суспензии или раствору 0,01 моль фенола в 10 мл 5

%-го водного раствора NaOH. При перемешивании и 5-10 0С по каплям

добавляют раствор 0,01 моля сульфата или фосфата диазосоединения в 10 мл

воды. Реакционную массу перемешивают при 5-10 0С 30 мин, далее добавляют

уксусную кислоту до pH=7-8. Выпавший осадок фильтруют, промывают водой,

сушат.