

З. Г. Ахтямова, Р. З. Гильманов, Ч. Р. Сущикова

СИНТЕЗ ТРИАЗИНОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ ДИАЗОНИТРОИМИДАЗОЛОВ С АМИНАМИ

Ключевые слова: диазонитроимидазолы, диазоаминитроимидазолы, триазины.

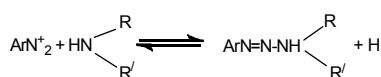
Выполнены исследования по синтезу диазоаминопроизводных нитроимидазолов с целью химической стабилизации диазонитроимидазолов и получения информации о триазинах в ряду имидазола.

Keywords: diazonitroimidazoles, diazoaminonitroimidazoles, triazines.

Researches of on the synthesis diazoamino derivatives the nitroimidazoles in order to the chemical stabilization of diazonitroimidazoles and obtain information about triazine among imidazole.

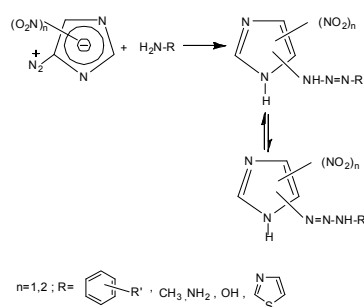
В результате исследований, выполненных на кафедре ХТОСА КНИТУ, на основе аминонитро-соединений синтезирован ряд диазонитро-имидазолов, одни из которых рекомендованы для практического применения [1-3], другие, благодаря высокой реакционной способности диазогруппы представляют несомненный интерес в качестве полупродуктов при синтезе различных функциональных замещенных в ряду имидазола. Однако полученные диазонитроимидазолы, в особенности, мононитрозамещенные, 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 диазосоединений в диазоаминосоединения 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 диазоаминопроизводных нитроимидазолов, при этом преследовалась двойная цель – химическая стабилизация диазонитроимидазолов и получение информации о триазинах в ряду имидазола, поскольку в литературе мало сведений об этих соединениях [4]. Для синтеза диазоаминитроимидазолов была выбрана схема:



Выбор замещенных анилинов был не случаен. Из литературы известно, что образование диазоаминосоединений 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-диазонитроимидазолом, которую проводили в следующей последовательности: к раствору ароматического амина медленно дозировали раствор диазонитроимидазола, полученного диазотированием 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, диазосоединения 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 диазоаминосоединения на их составные части, т.е. на амин и диазосоединения, что подтверждает сходство их химических свойств с таковыми диазоаминосоединениями ароматического ряда.

Таблица 1 – Продукты реакции аминов с диазонитроимидазолами и некоторые их характеристики

№ пп	Реагенты		Продукт реакции	T _{пл} , °C	Цвет кристалла	Выход, %
	амин	диазонитроимидазол				
1	Анилин	5-диазо-4-нитроимидазол	5(4)-фенилдиазоамино-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

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
5	м-амино-фенол	5-диазо-4-нитроимидазол	5(4)-(м-окси-фенилазо)-4(5)-нитроимидазол	156 возг.	красн.	67
6	п-фенилен-диамин	5-диазо-4-нитроимидазол	5(4)-(п-амино-фенилдиазоамино)-4(5)-нитроимидазол	89 разл.	темно-красн.	76
7	м-фенилен-диамин	5-диазо-4-нитроимидазол	5(4)-(м-амино-фенилазо)-4(5)-нитроимидазол	200	темно-красн.	78
8	2-амино-тиазол	5-диазо-4-нитроимидазол	5(4)-тиоизлдиазо-амино-4(5)-нитроимидазол	130	красн.	69
9	Анилин	5-диазо-2,4-динитроимидазол	5(4)-фенилендиазо-амино-2,4(5)-динитроимидазол	110	оранж.	74
10	п-толуидин	5-диазо-2,4-динитроимидазол	5(4)-(п-толилазо)-2,4(5)-динитроимидазол	105 разл.	коричн.	63
11	м-толуидин	5-диазо-2,4-динитроимидазол	5(4)-(м-толилазоамино)-2,4(5)-динитроимидазол	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 элементарным анализом и данными ИК-спектров. В спектрах триазинов отсутствует полоса поглощения первичной аминной группы и присутствует полосы поглощения валентных колебаний вторичной аминогруппы ($3200-3250\text{ см}^{-1}$). Исключение составляет триазин, полученный на основе п-фенилендиамина – в этом соединении присутствуют характерные полосы как первичной ($3350-3400\text{ см}^{-1}$), так и вторичной аминной группы. В спектрах всех соединений интенсивно проявляются полосы поглощения нитрогруппы, имидазольного ($14900, 880, 825, 760\text{ см}^{-1}$) 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 получаются 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-фенилендиамина) в хлороформе (этилацетате) медленно дозируют раствор 0,01 моль диазонитроимидазола в хлороформе при температуре $0-5^{\circ}\text{C}$ и выдерживают в течение часа. Отфильтровывают выпавший осадок, промывают $2 \times 10\text{ мл}$ хлороформом, сушат. Получают в случае п-аминсубстратов и тиазола диазоаминонитроимидазолы, а в случае м-амино-субстратов – азонитроимидазолы. Характеристики полученных продуктов представлены ниже.

5(4)-фенилдиазоамино-4(5)-нитроимидазол – оранжевые кристаллы, $T_{\text{пл.}} 120^{\circ}\text{C}$ (с разл.). Найдено, %: C 46,39; N 36,31; H 3,40. $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_2$. Вычислено, %: C 46,55; N 36,20; H 3,44. ИК-спектр, см^{-1} : 3200-3250 ($=\text{NH}$), 1355, 1530 (NO_2), 788-760 (Im), 1650 (Ph), выход 81%.

5(4)-(п-толилдиазоамино)-4(5)-нитроимидазол – оранжевые кристаллы, $T_{\text{пл.}} 81^{\circ}\text{C}$ (с разл.). Найдено, %: C 48,59; N 34,21; H 4,12. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_2$. Вычислено, %: C 48,78; N 34,15; H 4,06. ИК-спектр, см^{-1} : 3200-3250 ($=\text{NH}$), 1350, 1540 (NO_2), 880-760 (Im), 1650 (Ph), выход 62%.

5(4)-(м-толилазо)-4(5)-нитроимидазол – темно-оранжевые кристаллы, $T_{\text{пл.}} 180^{\circ}\text{C}$. Найдено, %: C 49,48; N 34,82; H 3,98. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_2$. Вычислено, %: C 48,78; N 34,15; H 4,06. ИК-спектр, см^{-1} : 3450-3500 ($-\text{NH}_2$), 1340, 1550 (NO_2), 880-760 (Im), 1650 (Ph), выход 71%.

5(4)-(п-оксифенилдиазоамино)-4(5)-нитроимидазол – красные кристаллы, $T_{\text{пл.}} 90^{\circ}\text{C}$ (с разл.). Найдено, %: C 43,49; N 34,01; H 3,28. $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_3$. Вычислено, %: C 43,55; N 33,87; H 3,23. ИК-спектр, см^{-1} : 3200-3240 ($=\text{NH}$), 1330, 1550 (NO_2), 880-760 (Im), 1650 (Ph), выход 59%.

5(4)-(м-оксифенилазо)-4(5)-нитроимидазол – красные кристаллы, $T_{\text{пл.}} 156^{\circ}\text{C}$ (возг.). Найдено, %: C 43,63; N 33,91; H 3,32. $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_3$. Вычислено, %: C 43,55; N 33,87; H 3,23. ИК-спектр, см^{-1} : 3450-3500 ($-\text{NH}_2$), 1350, 1530 (NO_2), 880-760 (Im), 1650 (Ph), выход 67%.

5(4)-(п-аминофенилдиазоамино)-4(5)-нитроимидазол – темно-красные кристаллы, $T_{\text{пл.}} 89^{\circ}\text{C}$ (с разл.). Найдено, %: C 43,59; N 39,71; H 3,68. $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_7\text{O}_2$. Вычислено, %: C 43,72; N 39,68; H 3,64. ИК-спектр, см^{-1} : 3200-3250 ($=\text{NH}$), 1330, 1550 (NO_2), 880-760 (Im), 1650 (Ph), выход 76%.

5(4)-(м-аминофенилазо)-4(5)-нитроимидазол – темно-красные кристаллы, $T_{\text{пл.}} 200^{\circ}\text{C}$. $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_7\text{O}_2$. Вычислено, %: C 43,72; N 39,68; H 3,64. ИК-спектр, см^{-1} : 3450-3500 ($-\text{NH}_2$), 1340, 1550 (NO_2), 880-760 (Im), 1650 (Ph), выход 78%.

5(4)-тиоизлдиазоамино-4(5)-нитроимидазол – красные кристаллы, $T_{\text{пл.}} 130^{\circ}\text{C}$ (с разл.). Найдено, %: C 30,21; N 41,13; H 2,11. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_7\text{O}_2$. Вычислено, %: C 30,13; N 41,00; H 2,09. ИК-спектр, см^{-1} : 3210-3250 ($=\text{NH}$), 1330, 1550 (NO_2), 880-760 (Im), выход 69%.

5(4)-фенилендиазоамино-2,4(5)-динитроимидазол – красные кристаллы, $T_{\text{пл.}} 110^{\circ}\text{C}$ (с разл.). Найдено, %: C 39,12; N 35,43; H 2,49. $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_7\text{O}_4$. Вычислено, %: C 38,99; N 35,38; H 2,53. ИК-спектр, см^{-1} : 3200-3250 ($=\text{NH}$), 1350, 1530 (NO_2), 880-760 (Im), 1650 (Ph), выход 74%.

5(4)-(n-толилазо)-2,4(5)-динитроимидазол – красные кристаллы, $T_{пл}$ 105°C (с разл.). Найдено, %: С 41,38; N 33,71; H 3,12. $C_{10}H_9N_7O_4$. Вычислено, %: С 41,24; N 33,68; H 3,09. ИК-спектр, cm^{-1} : 3440-3500 ($-NH_2$), 1330, 1550 (NO_2), 880-760 (Im), 1650 (Ph), выход 63%.

5(4)-(m-толилазоамино)-2,4(5)-динитроимидазол – красные кристаллы, $T_{пл}$ 68°C. Найдено, %: С 41,12; N 33,49; H 3,15. $C_{10}H_9N_7O_4$. Вычислено, %: С 41,24; N 33,68; H 3,09. ИК-спектр, cm^{-1} : 3210-3250 ($=NH$), 1350, 1530 (NO_2), 880-760 (Im), 1650 (Ph), выход 68%.

Литература

1. З.Г. Ахтямова Р.З. Гильманов, И.Ф. Фаляхов Вестник Казан. технол. ун-та, Т.15, №12, 23 (2012)
2. Ф.Г. Хайрутдинов, Г.П. Шарнин, Р.З. Гильманов, З.Г. Ахтямова, Вестник Казан. технол. ун-та, Т.15, №7, 46-47 (2012).
3. П.М. Кочергин, С.Г. Вереникина, Н.С. Бушуева ХГС, №5, 765 (1965)
4. В.С. Мокрушен, И.С. Селезнева, Т.А. Поспелова, В.К. Усова, С.М. Малинская, Г.М. Аношина, Т.Э. Зубова, З.В. Пушкарева Хим. фарм. журнал, №3, 47 (1982)

© З. Г. Ахтямова – канд. хим. наук, асс. каф. химия технология органических соединений азота КНИТУ, zuhra-aprel@mail.ru; Р. З. Гильманов – д-р хим. наук, проф. каф. химия технология органических соединений азота КНИТУ; Ч. Р. Сушикова – канд. хим. наук, ПИ «Союзхимпромпроект» КНИТУ.