ХИМИЯ

УДК 547.574. 542.971

DOI: 10.21779/2542-0321-2017-32-4-70-76

А.Ф. Керемов

Новые фенилгидразоны на основе 2,4-динитрофенилгидразина и некоторых карбонильных соединений⁵

Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; alirzakeremov@mail.ru

Реакцией 2,4-динитрофенилгидразина с гидрокоричным, масляным, салициловым, п-анисовым альдегидами синтезированы новые фенилгидразоны.

Постоянно возрастающий интерес исследователей к химии гидразонов обусловлен спецификой электронного и пространственного строения их молекул, необычайно широкими синтетическими возможностями и многочисленными спектрами практического использования представителей этого класса соединений.

Гидразоны являются интересными объектами при решении многих теоретических проблем: зависимость физических и химических свойств от электронного и пространственного строения; передача электронных эффектов через сложную характеристическую группу; геометрическая изомерия и заторможенность вращения вокруг формально одинарных связей; внутри- и межмолекулярная водородная связь.

Гидразоны обладают многими ценными свойствами и нашли практическое применение во многих областях промышленности: как инициаторы и ингибиторы полимеризации, исходные вещества для синтеза полимеров, как оксиданты, как полимеры со специфическими свойствами (полиазины с полупроводниковыми свойствами и фотопроводимостью), термо- и УФ-стабилизаторы полимеров, стабилизаторы фотоматериалов, как компоненты смесевых ракетных топлив, как красители различных типов, как полупродукты в синтезе красителей и биологически активных соединений. Некоторые из них ингибируют жизненно важные ферменты, являются мембрано-активными веществами. У различных представителей гидразонов обнаружены психотропная, спазмолитическая, анальгезирующая и анестезирующая активности. Ряд гидразонов обладает противовоспалительными, противоаллергическими, противоревматическими, кардиотоническими, цитостатическими свойствами. Поэтому синтез новых фенилгидразонов имеет важное теоретическое и практическое значение. Фенилгидразоны нами получены из доступных исходных веществ.

Реакции 2,4-динитрофенилгидразина с альдегидами проводили в этаноле при нагревании в течение 1–3 часов. Продукты реакций представляют собой твердые окрашенные вещества. Изучены физико-химические свойства синтезированных соединений, строение установлено ИК-спектроскопией.

Ключевые слова: *фенилгидразон, синтез, строение, альдегиды, спектры.*

Гидразоны – один из наиболее обширных классов органических соединений. Они широко применяются в синтезе алканов, алкенов, ацетиленов и их циклических анало-

⁵ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 09-03-96621 р_юг_а на базе Научно-образовательного центра ДГУ «Нелинейная химия» с использованием оборудования Центра коллективного пользования ДГУ «Аналитическая спектроскопия».

гов: диазоалканов и диазоциклоалканов, нитрилов, гидразинов, гидразидов, азополиенов (азоалканы, азоалкены и т. д.).

Различные группы гидразонов нашли практическое применение как аналитические реагенты, инициаторы полимеризации, как красители, жидкие кристаллы высокой степени нематичности, как компоненты смесевых ракетных топлив, полупродукты в синтезе биологически активных соединений.

В медицинской практике гидразоны применяются в качестве противовирусных, противотуберкулёзных и антибактериальных средств.

В работе [1] авторы исследовали реакцию 4,6-дигидразино-5-нитро-, 2-метилтио-4-гидразино-6-хлор-5-(*p*-алкоксибензил) пиримидинов с карбонильными соединениями. Пиримидиновый цикл содержится в целом ряде фармакологических активных веществ, обладающих широким спектром действия: снотворным, антималярийным, противоопухолевым и другими видами биологической активности. Приведены данные противоопухолевой активности *in vitro*.

Авторы в работе [2] синтезировали серу- и азотсодержащие производные 5-фенилфурукумаринов по экзоциклическому атому кислорода. Изучено взаимодействие полученных гидразонов с некоторыми карбонильными соединениями. Фоточувствительные кумарины перспективны для использования в электронной фотографии в качестве фотосенсибилизаторов, в создании новых средств записи и хранения информации.

Бисгидразоны дикарбонильных соединений представляют практический интерес прежде всего благодаря разнообразной биологической активности [3], а также выраженной способности к образованию комплексных соединений с ионами металлов [4].

В работе [5] авторы синтезировали новые гидразоны на основе 2,5-диформилпиррола и различных гидразинов с потенциальной биологической активностью и выраженной комплексообразующей способностью. Синтезированные бисгидразоны вступают в реакцию с солями металлов (меди, никеля, кобальта, железа, цинка и других) с образованием соответствующих комплексов.

Конденсацией гидразида *N*-анабазинилуксусной кислоты с ароматическими альдегидами (*p*-фторбензальдегид, 5-бромсалициловый альдегид) синтезированы и охарактеризованы новые *N*-арилиденгидразоны *N*-анабазинилуксусной кислоты. Их строение установлено рентгеноструктурным анализом. Полученные соединения обладают широким спектром физиологической активности [6].

В работе [7] представлены результаты физико-химического исследования и квантово-химического моделирования 1-фталазинилгидразонов 5-*R*-салициловых альдегидов. В качестве альдегидной составляющей гидразонов выбраны салициловый альдегид, 5-метокси-, 5-бром-, 5-нитро и 3,5-ди-третбутилсалициловый альдегиды. Интерес к 1-гидразинофталазину, его производным и их комплексам с переходными металлами обусловлен присущей этим соединениям биологической активностью, прежде всего гипотензивной, противовоспалительной и противораковой [8].

Реакцией 2,4-динитрофенилгидразина с замещенными ароматическими альдегидами (*m*-нитро-, *p*-нитро-, *p*-диметиламино- бензальдегидами) получены новые фенилгидразоны [9]. Строение их подтверждено ИК-спектроскопией. Полученные соединения представляют собой окрашенные кристаллические вещества. По своему строению гидразоны похожи на азометины, так как в обоих классах соединений содержится характерная для них азометиновая группа.

Азометины, синтезированные на основе бензидина и замещенных ароматических альдегидов (салициловых, м-нитро, п-нитро, п-диметиламинобензальдегидов), обладают противоопухолевой активностью [10].

С целью синтеза новых азометинов и исследования физико-химических свойств и биологической активности нами синтезированы и охарактеризованы азометины на основе 2-аминотиазола и ортодианизида с различными ароматическими альдегидами [11].

В продолжение синтеза, исследования строения, физико-химических свойств фенилгидразонов нами получены и охарактеризованы фенилгидразоны взаимодействием 2,4-динитрофенилгидразина с различными алифатическими и ароматическими альдегидами: масляным, гидрокоричным, салициловым, п-анисовым.

Синтез фенилгидразонов осуществляли нагреванием 2,4-динитрофенилгидразина с соответствующими альдегидами на водяной бане при температуре 90–95°C в течение 1–3 часов. Далее реакционную смесь охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали. Синтезированные фенилгидразоны представляют собой кристаллические вещества жёлтого или красного цвета, растворимые в некоторых органических растворителях. Строение фенилгидразонов подтверждено данными ИК-спектроскопии.

Для сравнения ИК-спектров были сняты спектры исходного 2,4-динитрофенилгидразина и синтезированных фенилгидразонов. В ИК-спектре исходного 2,4-динитрофенилгидразина, в отличие от всех продуктов реакции фенилгидразонов, найдены полосы первичной аминогруппы в области 3364, 3322 см^{-1} , а в ИК-спектрах всех синтезированных фенилгидразонов эти полосы исчезают, но сохраняются полосы NO_2 и вторичной аминогруппы NH , но появляются новые полосы азометиновой группы (-N=CH-).

Например, в ИК-спектре буталиден-2,4-динитрофенилгидразона (I) найдены полосы в области 1698, 1651 см^{-1} , характерные для азометиновой группы (-N=CH-).

В его спектре сохраняются полосы в области 1560, 1540, 1537, 1519 см^{-1} , характерные для нитрогруппы NO_2 , а также полоса в области 3439 см^{-1} , принадлежащая вторичной аминогруппе NH . Полосы первичной аминогруппы NH_2 отсутствуют.

В ИК-спектре фенилпропилиден-2,4-динитрофенилгидразона (II) имеются полосы в области 1684, 1650, 1634, 1619 см^{-1} , принадлежащие азометиновой группе ($-\text{N}=\text{CH}-$). Сохраняются полосы в области 1559, 1540, 1517 см^{-1} , характерные для NO_2 группы, а также полоса в области 3435 см^{-1} , принадлежащая вторичной аминогруппе NH.

В ИК-спектре салицилиден-2,4-динитрофенилгидразона (III) имеются полосы в области 1696, 1683, 1617 см^{-1} , принадлежащие азометиновой группе ($-\text{N}=\text{CH}-$), а также полоса в области 3648 см^{-1} , характерная для группы OH. В его спектре сохраняются полоса в области 3423 см^{-1} , характерная для вторичной аминогруппы NH, а также полосы, характерные для NO_2 в области 1559, 1540, 1513 см^{-1} .

В ИК-спектре п-метоксибензилиден-2,4-динитрофенилгидразона найдены полосы в области 1694, 1684, 1650, 1618 см^{-1} , характерные для азометиновой группы ($-\text{N}=\text{CH}-$), и полоса в области 2852, характерная для OCH_3 группы. Сохраняются полосы в области 1560, 1555, 1540, 1520 см^{-1} , принадлежащие NO_2 – группе, и полоса в области 3442 см^{-1} , характерная для NH группы.

Таблица 1. Характеристика синтезированных соединений

Соединение	Выход, %	Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	Растворитель для кристаллизации	Брутто-формула	Растворимость	ИК-спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$
I	55	> 250	Этанол + бензол	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$	р: хлороформ, бензол, этилацетат; н: вода, гексан, спирт, эфир	1594, 1519, 1456 (Ar); 1698, 1651 ($-\text{N}=\text{CH}-$); 1560, 1540, 1537 (NO_2); 3587, 3298 (NH)
II	88,6	> 250	Этанол+ бензол	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$	р: хлороформ, бензол, этилацетат; н: вода, гексан, спирт, эфир.	1587, 1517, 1499, 1455(Ar); 1684, 1650, 1634, 1619 ($-\text{N}=\text{CH}-$); 1383, 1335, 1263, 1218, 1144(NO_2); 3435, 3291 (NH)
III	66,7	> 250	Этанол + бензол	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_5$	р: хлороформ, бензол, этилацетат; н: вода, гексан, этанол, эфир	2920, 1588, 1472 (Ar); 1696, 1683, 1617 ($-\text{N}=\text{CH}-$); 1559, 1385, 1335, 1264(NO_2); 3423, 3272(NH); 3684(OH)
IV	71	> 250	Этанол + бензол	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_5$	р: хлороформ, бензол, этилацетат; н: вода, гексан, спирт, эфир	2920, 1588, 1472 (Ar); 1696, 1683, 1617 ($-\text{N}=\text{CH}-$); 1559, 1385, 1335, 1264 (NO_2); 3423, 3272(NH); 3648 (OH)

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet-67-00. Температуру плавления веществ определяли в блоке с открытым капилляром. Контроль хода реакций осуществляли просмотром и сравнением кристаллов исходных веществ и продуктов реакции под микроскопом. Чистоту синтезированных соединений контролировали методом тонкослойной хроматографии на пластинках "Silufol" фирма "Mers".

Бутилиден-2,4-динитрофенилгидразон (I)

1 г (0,005 моль) 2,4-динитрофенилгидразина растворили в 30 мл этанола при нагревании на водяной бане при 90–95 °С. Далее к горячему раствору по каплям из капельной воронки прибавляли раствор 0,46 мл или 0,36 г (0,005 моль) масляного альдегида в 10 мл этанола. Реакционную массу нагревали в течение 2 часов. Охлаждали. Упаривали частично, выпавший осадок отфильтровывали. Кристаллы жёлтого цвета. Перекристаллизовывали из смеси (этанол + бензол). Выход 0,7 г (55 %), т. пл. > 250 °С. Растворяется в хлороформе, бензоле, этилацетате. Не растворяется в гексане, спирте, эфире, воде.

ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1594, 1519, 1456 (Ar); 1698, 1651 (-N=CH-); 1560, 1540, 1537 (NO₂); 3587, 3298 (NH).

Фенилпропилиден-2,4-динитрофенилгидразон (II)

1 г (0,005 моль) 2,4-динитрофенилгидразина растворили в 30 мл этанола при нагревании на водяной бане при 90–95 °С. Затем к горячему раствору по каплям из капельной воронки прибавляли раствор 0,7 мл или 0,76 г (0,005 моль) гидрокоричного альдегида в 10 мл этанола. Реакционную смесь (массу) нагревали в течение 1 часа, охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали. Кристаллы золотисто-жёлтого цвета. Перекристаллизовывали из смеси (этанол + бензол). Выход 1,4 г (88,6 %), т. пл. > 250 °С. Растворяется в хлороформе, бензоле, этилацетате. Не растворяется в воде, в гексане, спирте, эфире.

ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1587, 1517, 1499, 1455 (Ar); 1684, 1650, 1634, 1619 (-N=CH-); 1383, 1335, 1263, 1218, 1144 (NO₂); 3435, 3291 (NH).

Салицилиден-2,4-динитрофенилгидразон (III)

1 г (0,005 моль) 2,4-динитрофенилгидразина растворили в 30 мл этанола при нагревании на водяной бане при 90–95 °С. Далее к горячему раствору по каплям из капельной воронки прибавляли раствор 0,53 мл или 0,62 г (0,005 моль) салицилового альдегида в 10 мл этанола. Реакционную массу нагревали 2,5 часа, охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали. Кристаллы красного цвета. Перекристаллизовывали из смеси (этанол + хлороформ). Выход 1 г (66,7 %), т. пл. > 250 °С. Растворяется в хлороформе, бензоле, этилацетате. Не растворяется в воде, спирте, эфире, гексане.

ИК-спектр, ν , см⁻¹: 2920, 1588, 1472 (Ar); 1696, 1683, 1617 (-N=CH-); 1559, 1385, 1335, 1264 (NO₂); 3423, 3272 (NH); 3648 (OH).

Пара-метоксибензилиден-2,4-динитрофенилгидразон (IV)

1 г (0,005 моль) 2,4-динитрофенилгидразина растворили в 30 мл этанола при нагревании на водяной бане при 90–95 °С. Затем к горячему раствору по каплям из капельной воронки прибавляли раствор 0,6 мл или 0,68 г (0,005 моль) п-анисового альдегида в 10 мл этанола. Реакционную массу нагревали 3 часа, охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали. Кристаллы красного цвета. Перекристаллизовывали из смеси

(этанол + хлороформ). Выход 1,2 г (71 %), т. пл. > 250 °С. Растворяется в хлороформе, бензоле, этилацетате. Не растворяется в гексане, спирте, эфире, воде.

ИК-спектр, ν , см⁻¹: 2924, 1586, 1511, 1456, 1417 (Ar); 1694, 1684, 1650, 1618 (-N=CH-); 1560, 1540, 1537, (NO₂); 3587, 3298 (NH).

Литература

1. Агаронян А.С., Гарибян Д.В., Григорян Л.А., Калдрикан М.А., Мелик-Оганджян Р.Г., Нерсисян Л.Э. Синтез гидразонов, замещенных пиримидиларил-, циклогексилтиосемикарбазидов и изучение их влияния на уровень метилирования ДНК // Химико-фармацевтический журнал. – 2012. – Т. 46, № 7. – С. 15–18.
2. Гаразд Я.Л., Гаразд М.М., Островский Д.П., Хиля В.П. Синтез производных гидразонов 5-фенилфуро[3,2-д]хромен-7-онов // Химия гетероциклических соединений. – 2010. – № 11. – С. 1630–1637.
3. Бузыкин Б.И., Китаев Ю.П. Гидразоны. – М.: Наука, 1974. – С. 416.
4. Коган В.А., Луков В.В., Морозов А.Н., Попов Л.Д., Туполева Ю.П., Щербаков И.Н. Комплексы металлов с полуфункциональными лигандами на основе бисгидразонов дикарбонильных соединений // Успехи химии. – 2009. – Т. 78, № 7. – С. 697–701.
5. Бородин С.А., Бурлов А.С., Коган В.А., Попов Л.Д., Четверикова В.А. Новые бисгидразоны 2,5-диформилпиррола // Журнал общей химии. – 2015. – Т. 85, вып. 12. – С. 2095–2097.
6. Кулаков И.В., Нуркенов О.А., Сатлаева Ж.Б., Турдыбеков К.М. Синтез гидразонов N-анабазинилуксусной кислоты и пространственное строение ее изопропилиденгидразона // Журнал общей химии. – 2014. – Т. 84, вып. 8. – С. 1320–1324.
7. Александров Г.Г., Атакулов Р.Б., Иванникова Е.В., Коган В.А., Левченко С.И., Попов Л.Д., Щербаков И.Н. 1-фталазинилгидразоны замещенных салициловых альдегидов: синтез, физико-химическое исследование и квантово-химическое моделирование // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2013. – № 2. – С. 44–47.
8. Коган В.А., Левченко С.И., Попов Л.Д., Щербаков И.Н. Гидразоны на основе 1-гидразинофталазина и их комплексы с переходными металлами: строение и биологическая активность // Российский химический журнал. – 2009. – Т. 53, № 1. – С. 86–93.
9. Керемов А.Ф., Рустамова А.Т. Новые фенилгидразоны на основе ароматических карбонильных соединений // Материалы Региональной научно-практической конференции «Актуальные проблемы химической науки и образования», Махачкала, 20–21 апреля, 2016. – Махачкала, 2016. – С. 57–61.
10. Аминова Ш.А., Керемов А.Ф., Магомедова Э.Ф., Пинякин В.В. Связь противоопухолевой активности некоторых азометинов на основе бензидина с электронными параметрами атомов // Вестник Даггосуниверситета. – 2005. – Вып. 4. – С. 85–90.
11. Керемов А.Ф. Азометины на основе 2-аминотиазола, орто-дианизида и ароматических карбонильных соединений // Вестник Дагестанского государственного университета. Сер. 1: Естественные науки. – 2016. – Т. 31, вып. 1. – С. 97–103.

Поступила в редакцию 9 августа 2017 г.

UDC 547.574. 542.971

DOI: 10.21779/2542-0321-2017-32-4-70-76

New phenylhydrazones on the basis of a 2,4-dinitrophenylhydrazine and some carbonyl connections

A.F. Keremov

Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; alirzakere-mov@mail.ru

New phenylhydrazones were synthesized with the reaction of 2,4-dinitrophenylhydrazine with hydrocinnamic, butyric, salicylic, n-anis aldehydes.

The constantly growing interest of researchers in the chemistry of hydrazones is due to the specificity of the electronic and spatial structure of their molecules, unusually broad synthetic potentials and numerous aspects of the practical use of representatives of this class of compounds.

Hydrazones are interesting objects in solving many theoretical problems: the dependence of physical and chemical properties on the electronic and spatial structure; transfer of electronic effects through a complex characteristic group; geometric isomerism and inhibition of rotation around formally single bonds; intermolecular and intramolecular hydrogen bonding.

Hydrazones have many valuable properties and found practical application in many fields of the industry: as initiators and inhibitors of polymerization, the initial substances for synthesis of polymers, as oxidizers, as polymers with specific properties (polyazines with semiconductor properties and photoconductivity), thermo- and UV-stabilizers of polymers, stabilizers of photographic materials as components of compound missile fuels, as dyes of different types, as semi-products in synthesis of dyes and the biologically active connections. Some of them inhibit vital enzymes, they are membrane active substances. Various representatives of hydrazones have psychotropic, spasmolytic, analgesic and anesthetic activity.

A number of hydrazones have anti-inflammatory, anti-allergic, anti-rheumatic, cardiotonic, cytostatic properties. Therefore, synthesis of new phenylhydrazones has an important theoretical and practical significance.

We have obtained phenylhydrazones from the available starting materials.

Reactions of 2,4-dinitrophenylhydrazine with aldehydes were carried out in ethanol with heating for 1–3 hours. The reaction products are solid colored substances. The physicochemical properties of synthesized compounds have been studied. The structure is determined by IR-spectroscopy.

Keywords: *phenylhydrazones, synthesis, structure, aldehydes, spectra.*

Received 9 August, 2017