ХИМИЯ

УДК 547.574

DOI: 10.21779/2542-0321-2018-33-4-102-106

А.Ф. Керемов

Азометины на основе о-фенилендиаминa

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

Взаимодействием о-фенилендиаминa с бенз-, п-нитробенз-, м-нитробенз-, п-диметиламинобензальдегидами получены соответствующие бис-азометины.

Реакции проводили нагреванием исходных веществ в этаноле на водяной бане при температуре 40–45 °С. Продукты реакций представляют собой окрашенные кристаллические вещества. Изучены физико-химические свойства полученных соединений, строение их установлено ИК-спектроскопией.

Ключевые слова: *о-фенилендиамин, синтез, биологическая активность, ИК-спектры, перекристаллизация.*

Азометины широко используются в органической и аналитической химии. Азометины применяются в качестве исходного сырья для производства медицинских препаратов: противовирусных, антигистаминных, противораковых, противовоспалительных [1]. Азометины, синтезированные взаимодействием ароматических альдегидов с 4-аминоантипирином, нашли применение в качестве противомикробных, противовирусных средств [2]. Некоторые азометины, полученные из 2-амино-4-арилтиазолов, нашли применение для концентрирования и фотометрического определения ряда исходных металлов [3].

Ди-салицилиден-орто-фенилдиамин, полученный взаимодействием о-фенилендиаминa с салициловым альдегидом, широко применяется в синтезе металлокомплексных соединений [4, 5].

Метод синтеза новых азометинов реакцией о-, п-аминофенолов и фосфорилированных производных о-гидроксibenзальдегида описан в работах [6, 7].

В течение ряда лет мы проводим исследования по синтезу и изучению физико-химических и биологических свойств новых азометинов.

В предыдущих работах описаны азометины, синтезированные реакцией замещенных ароматических альдегидов с 2-аминотиазолом, пикраминовой кислотой и о-дианизидином [8, 9].

Азометины, синтезированные взаимодействием ароматических альдегидов с 2-гидрокси-3,5-динитроанилином, стимулируют клеточное дыхание и влияют на окислительное фосфорилирование в митохондриях [10].

Азометины, полученные взаимодействием салицилового альдегида и м-нитробензальдегида с 2-аминопиридином, обладают антигемолитической активностью и дозозависимым действием [11].

Таким образом, азометины имеют широкое применение в различных отраслях

промышленности. Поэтому нам казалось целесообразным синтезировать новые азометины взаимодействием различных ароматических альдегидов с орто-фенилендиамином.

Реакция протекает по схеме

I-IV

I, R = H; II, R = *p*-NO₂; III, R = *m*-NO₂; IV, R = *p*-N(CH₃)₂.

В ИК-спектре дибензилиден-о-фенилендиниамина (I) найдены интенсивные полосы в области 1770, 1690 см⁻¹, характерные для азометиновой группы (-N = CH-).

В ИК-спектре ди(*p*-нитробензилиден)-о-фенилендиамин (II) обнаружены характерные полосы поглощения в области 1623 см⁻¹ (-N = CH-), 1514 см⁻¹ (CHAr), 1347 см⁻¹ (Ar-NO₂).

В ИК-спектре ди(*m*-нитробензилиден)-о-фенилендиамин (III) наблюдались полосы поглощения в области 1609 см⁻¹ (-N = CH-), 1529 см⁻¹ (CHAr), 1350 см⁻¹ (Ar-NO₂).

Строение ди(*p*-диметиламинобензилиден)-о-фенилендиамин (IV) подтверждено наличием характеристических полос поглощения в области 1682, 1649 см⁻¹ (-N = CH-), 1524 см⁻¹ (CHAr), 1367 см⁻¹ (Ar-NO₂).

Образование азометинов представляет собой двухстадийный процесс, включающий в себя образование карбиноламина, который в кислой среде присоединяет протон, образуя протонированный карбиноламин, от которого легко отщепляется вода с образованием азометина. В кислой среде лимитирующей стадией является образование карбиноламина, в нейтральной среде – стадия дегидратации карбиноламина. Скорость первой стадии (образование карбиноламина) тем выше, чем больше нуклеофильность амина и электрофильность карбонильной группы.

NH₂-группа в ароматических аминах обладает двумя электронными эффектами: -I (отрицательным индуктивным) эффектом и +M (положительным мезомерным) эффектом.

+M эффект NH₂-группы по своей силе намного превосходит -I эффект, поэтому ароматические амины являются слабыми основаниями и нуклеофильность аминогруппы их низкая.

В нитробензальдегидах электрофильность карбонильной группы повышена из-за отрицательного мезомерного эффекта (-M) и отрицательного индуктивного эффекта (-I) нитрогруппы в ядре. В пара-нитробензальдегиде действуют оба эффекта NO₂-группы из-за сопряжения связей в его молекуле.

В мета-нитробензальдегиде M эффект NO₂-группы не существует из-за отсутствия сопряжения связей в молекуле, а действует только I эффект. Поэтому электрофильность карбонильной группы в пара-нитробензальдегиде выше, чем в мета-нитробензальдегиде.

В молекуле пара-диметилбензальдегида электрофильность карбонильной группы

снижена из-за положительного мезомерного +M эффекта $N(CH_3)_2$ группы.

Поэтому реакция конденсации пара-диметиламинобензальдегида с орто-фенилендиамином идет с меньшей скоростью и выход продукта реакции ниже.

Таблица 1

Соединение	Выход, %	Температура плавления, °C	Растворитель для кристаллизации	Брутто-формула	Растворимость	ИК-спектр, ν , cm^{-1}
I	68	125	Этанол + вода	$C_{20}H_{16}N_2$	р:хлороформ, бензол н:вода, этанол, эфир, гексан	1770, 1690 (-N = CH-)
II	80	238	этанол	$C_{20}H_{14}N_4O_4$	р:хлороформ, бензол н:вода, этанол, эфир, гексан	1623 (-N = CH-) 1514 (CHAr) 1347 (Ar-NO ₂)
III	85,5	186	этанол	$C_{20}H_{14}N_4O_4$	р:хлороформ, бензол н:вода, этанол, эфир, гексан	1609 (-N = CH-) 1529 (CHAr) 1350 (Ar-NO ₂)
IV	70	186	этанол	$C_{20}H_{16}N_2$	р:хлороформ, бензол н:вода, этанол, эфир, гексан	1682, 1649 (-N = CH-) 1524 (CHAr) 1367 (Ar-NO ₂)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры сняты на приборе ИК-фурьер спектрометр APW 300038. Температуру плавления веществ определяли в блоке с открытым капилляром.

Дибензилиден-орто-фенилендиамин (I)

2.25 мл (20 ммоль) бензойного альдегида и 1.2 г (10 ммоль) орто-фенилендиамин, 30 мл этанола нагревают при 40–45 °C на водяной бане 2 часа. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из водно-спиртовой смеси (1:1). Кристаллы светло-желтого цвета.

Выход 2 г (68 %), т. пл. – 125 °C. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : интенсивные полосы 1770, 1690 (-N = CH-).

Ди-(пара-нитробензилиден)-орто-фенилендиамин (II)

Смесь 2.8 г (18.5 ммоль) пара-нитробензойного альдегида и 1 г (9.25 ммоль) орто-фенилендиамин растворяют в 50 мл этилового спирта и перемешивают при 40–45 °С на водяной бане 1 час. Далее реакционную массу охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Кристаллы оранжевого цвета.

Выход 2.76 г (80 %), т. пл. 238 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1623 (-N = CH-), 1544 (CHAr), 1347 (Ar-NO₂).

Ди-(мета-нитробензилиден)-орто-фенилендиамин (III)

2.8 г (18.5 ммоль) пара-нитробензойного альдегида и 1 г (9.25 ммоль) орто-фенилендиамин растворяют в 50 мл этилового спирта и перемешивают при 40–45 °С на водяной бане 1.5 часа. Затем реакционную массу охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Кристаллы желтого цвета.

Выход 2.96 г (85.5 %), т. пл. 186 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1609 (-N = CH-), 1529 (CHAr), 1350 (Ar-NO₂).

Ди-(пара-диметиламинобензилиден)-орто-фенилендиамин (IV)

2.8 г (18.5 ммоль) пара-диметиламинобензойного альдегида и 1 г (9.25 ммоль) орто-фенилендиамин растворяют в 50 мл этилового спирта и перемешивают при 40–45 °С на водяной бане 2 часа. Далее реакционную массу охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Кристаллы горчичного цвета.

Выход 2.4 г (70 %), т. пл. 186 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1682, 1649 (-N = CH-), 1524 (CHAr), 1367 (Ar-NO₂).

Литература

1. Попов Ю.В., Корчагина Т.К., Чичерина Г.В. Синтез и реакции азометинов, содержащих м-феноксильную группу. N-арил-м-феноксифенилметанилины и арилгидразоны м-феноксibenзальдегида // Журнал органической химии. – 2001. – Т. 37, вып. 5. – С. 716–719.
2. Крутиков В.И., Еркин А.В., Крутикова В.В., Захарова Е.С. Синтез противогрибковых и противовирусных соединений в ряду производных антипирина // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2014. – № 26. – С. 53–57.
3. Садигова С.Э., Магераммов А.М., Аллахвердиев М.А. Синтез азометинов и оксазолидинов на основе 2-амино-4-фенилтиазола // Журнал органической химии. – 2008. – Т. 44, вып. 12. – С. 1848–1850.
4. Етмишева С.С., Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г. Оксигенация комплекса кобальта (II) с о-дисалицилиденфенилендиамином и цитозином // Вестник Дагестанского государственного университета. Сер.: Естеств. науки. – 2013. – Вып. 1. – С. 167–170.
5. Етмишева С.С., Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г. Комплексные соединения кобальта (II) с о-дисалицилиденфенилендиамином, цитозином и молекулярным кислородом – новый катализатор для гомогенных колебательных реакций // Вестник Дагестанского государственного университета. Сер. 1: Естеств. науки. – 2017. – Т. 32, вып. 4. – С. 77–83.
6. Багаутдинова Р.Х., Пудовик М.А., Ваничкина А.П., Бурилов А.Р. Азометины на основе о-фосфорилированных производных салицилового альдегида орто-/пара-аминофенолов // Журнал общей химии. – 2014. – Т. 84, вып. 2. – С. 349–350.
7. Багаутдинова Р.Х., Бурилов А.Р., Добрынин А.Б., Пудовик М.А. Фосфоросодер-

жащие азометины на основе салицилового альдегида и тиосемикарбазида // Журнал общей химии. – 2013. – Т. 83, вып. 10. – С. 1757–1758.

8. Керемов А.Ф. Азометины на основе 2-аминотиазола, орто-дианизидина и ароматических карбонильных соединений // Вестник Дагестанского государственного университета. – 2016. – Т. 31, вып. 1. – С. 97–103.

9. Керемов А.Ф. Азометины на основе пикраминовой кислоты и замещенных бензальдегидов // Вестник Дагестанского государственного университета. Сер. 1: Естеств. науки. – 2017. – Т. 33, вып. 4. – С. 84–89.

10. Керемов А.Ф., Мейланов И.С., Керемова М.А. Способ получения веществ, стимулирующих клеточное дыхание. Патент Ru № 2472775 от 20.01.2013. – Бюл. № 2.

11. Керемов А.Ф., Кличханов Н.К., Исмаилова Ж.Г. Азометины на основе α -аминопиридина, обладающие гемолитической активностью. Патент Ru № 2631114 от 19.09.2017. – Бюл. № 26.

Поступила в редакцию 18 сентября 2018 г.

UDC 547.574

DOI: 10.21779/2542-0321-2018-33-4-102-106

Azomethines based on o-phenylenediamine

A.F. Keremov

Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43 a; alirza.keremov@mail.ru

The corresponding bis-azomethines are received by the reaction of o-phenylenediamine with benz-, n-nitrobenz-, m-nitrobenz-, n-dimethylaminobenzaldehydes.

The reactions were carried out by heating the reactants in ethanol in a water bath at the temperature of 40–45 °C. The reaction products are colored crystalline substances. The physicochemical properties of the compounds were studied; their structure was determined by IR spectroscopy.

Keywords: o-phenylenediamine, synthesis, biological activity, IR spectra, recrystallization.

Received 18 September, 2018