

ХИМИЯ

УДК 543.853.3

DOI: 10.21779/2542-0321-2022-37-4-66–72

А.Ф. Керемов¹, И.А. Исмаилов²

Фенилгидразоны на основе 2,4-динитрофенилгидразина и замещенных бензойных альдегидов

¹ *Дагестанский государственный университет; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; alirza.keremov@mail.ru;*

² *Дагестанский государственный медицинский университет Минздрава России; Россия, 367000, г. Махачкала, пл. Ленина, 1*

Ранее сообщалось о синтезе новых фенилгидразонов взаимодействием 2,4-динитрофенилгидразина с различными альдегидами: масляным, гидрокоричным, салициловым, пара-метоксибензойным.

В статье отмечено, что огромный интерес исследователей к химии гидразонов постоянно возрастает из-за необычайно широких синтетических возможностей и многочисленных спектров практического использования представителей этого класса соединений.

Гидразоны – соединения, обладающие многими ценными свойствами, нашли практическое применение во многих областях промышленности: на их основе получают полимеры, применяют в качестве оксидантов, стабилизаторов фотоматериалов, термо- и УФ-стабилизаторов полимеров, компонентов смесевых ракетных топлив, красителей различных типов, биологически активных соединений. Различные представители гидразонов обладают психотропной, спазмолитической, анальгезирующей и анестезирующей активностью. Некоторые из них обладают противовоспалительными, противоаллергическими, противоревматическими, кардиотоническими, цитостатическими свойствами.

Поэтому синтез новых фенилгидразонов представляет большой интерес и имеет важное теоретическое и практическое значение.

В работе указано, что синтез фенилгидразонов осуществлен из доступных органических веществ – взаимодействием 2,4-динитрофенилгидразина с замещенными ароматическими альдегидами. Реакции 2,4-динитрофенилгидразина с альдегидами проводили в этаноле при нагревании в течение 1,5–3 часов. Синтезированные фенилгидразоны представляют собой кристаллические окрашенные вещества. Строение фенилгидразонов установлено методом ИК-спектроскопии. Изучены физико-химические свойства соединений.

Ключевые слова: *синтез, кристаллизация, 2,4-динитрофенилгидразин, осадок, альдегиды.*

Введение

Основным и наиболее общим методом синтеза гидразонов является конденсация гидразинов с карбонильными соединениями. Интерес ученых к гидразонам определен их значительной биоинициативностью. Гидразоны имеют практическое применение в различных областях промышленности и в медицинской практике. Они обладают различными видами биологической активности: противотуберкулезный, антибактериальный, антивирусный и т. д. Некоторые из них применяют в качестве красителей, жидких кристаллов, компонентов ракетных топлив.

В работе [1] конденсацией гидразида N-анабазинилуксусной кислоты, полученного гидразинолизом сложных эфиров (метилового или этилового) N-анабазинилуксусной кислоты гидразингидратом, с ароматическими альдегидами синтезированы новые N-арилиденгидразоны N-анабазинилуксусной кислоты.

В работе [2] впервые показано, что четвертичные соли 7-нитропиридо[1,2-а]бензимидазолия расщепляются гидразином, фенилгидразином и гидроксиламином с образованием 2-пиразолин (изоксалин) метил-6-нитробензимидазолом.

Авторы разработали эффективный метод синтеза N-замещенных 1,5,3-дитиазокан-3-аминов переаминированием 3-трет-бутил-1,5,3-дитиазокана с помощью замещенных гидразинов в присутствии катализаторов металлов [3].

В работе [4] на основе гидразина, гидроксиламина, фенилгидразина получены конденсированные гетероциклические соединения.

В работе [5] авторы с целью выявления закономерностей изучили взаимодействие различных N-сульфонилпроизводных 1,4-бензохинонмоноамина с арил-, алкил- и ароилгидразинами.

На основе различных гидразинов и 2,5-диформилпиrolла авторы синтезировали биологически активные гидразины [6].

Данные результатов физико-химического исследования, а также кванто-химического моделирования 1-фтал-азинилгидразонов 5-R-салициловых альдегидов приведены в работе [7].

Производные 1-гидразинофталазина, а также их комплексы с переходными металлами обладают некоторыми видами биологической активности: противовоспалительной, противораковой и гипотензивной [8].

На основе различных ароматических альдегидов и 2,4-динитрофенилгидразина получены новые 2,4-динитрофенилгидразоны [9; 10].

Методы эксперимента

I. Бензилиден-2,4-динитрофенилгидразон

К раствору 1,6 г (0,008 моль) 2,4-динитрофенилгидразина в 30 мл этанола прибавили 0,86 г (0,008 моль) бензальдегида в 10 мл. этанола. Реакционную смесь нагревали при 40–45 °С на водяной бане 1,5 часа, охладили, выпавший осадок отфильтровали.

Кристаллизовали из этанола.

Оранжевые кристаллы.

Выход 2 г (87 %). Т. пл. 228–230 °С.

ИК спектр, ν , см^{-1} : 1619, 1585 ($-\text{N}=\text{CH}$); 1533, 1508 (NO_2); 3286 (NH).

II. Пара-нитробензилиден-2,4-динитрофенилгидразон

К раствору 1,0 г (0,005 моль) 2,4-динитрофенилгидразина в 30 мл этанола прибавили 1,0 г (0,0066 моль) пара-нитробензальдегида в 20 мл этанола. Реакционную массу нагревали при 40–45 °С на водяной бане 2,5 часа, охладили, выпавший осадок отфильтровали.

Кристаллизовали из этанола.

Желтые кристаллы.

Выход 1,2 г (72 %). Т. пл. > 250 °С.

ИК спектр, ν , см^{-1} : 1613 ($-\text{N}=\text{CH}$); 1560, 1370 ($-\text{NO}_2$).

III. Мета-нитробензилиден-2,4-динитрофенилгидразон.

К раствору 1,0 г (0,005 моль) 2,4-динитрофенилгидразина в 30 мл этанола прибавили 1,0 г (0,0066 моль) мета-нитробензальдегида в 20 мл этанола. Реакционную смесь нагревали при 40–45 °С 2 часа, далее охладили, выпавший осадок отфильтровали.

Кристаллизовали из этанола.

Желтые кристаллы.

Выход 1,3 г (77 %). Т. пл. > 250 °С.

ИК спектр, ν , см⁻¹: 1610 (–N = CH); 1520, 1360 (NO₂).

IV. Пара-диметиламинобензилиден-2,4-динитрофенилгидразон.

К раствору 1,0 г (0,005 моль) 2,4-динитрофенилгидразина в 30 мл этанола прибавили 1,0 г (0,0066 моль) пара-диметилбензальдегида в 20 мл этанола. Реакционную массу нагревали на водяной бане при 40–45 °С 2,5 часа, охладили, выпавший осадок отфильтровали.

Кристаллизовали из этанола.

Желтые кристаллы.

Выход 1,25 г (74 %). Т. пл. > 250 °С.

ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1615 (–N = CH); 1545 (–NO₂).

V. Пара-метилбензилиден-2,4-динитрофенилгидразон.

К раствору 0,5 г (0,0025 моль) 2,4-динитрофенилгидразина в 30 мл этанола прибавили 0,30 г (0,0025 моль) пара-метилбензальдегида в 20 мл этанола. Реакционную смесь нагревали при 40–45 °С на водяной бане 3 часа, охладили, выпавший осадок отфильтровали.

Кристаллизовали из этанола.

Оранжевые кристаллы.

Выход 0,45 г (60 %). Т. пл. 210–212 °С.

ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1619 (–N = CH); 1540, 1505 (–NO₂); 3288 (NH)

VI. Мета-фторбензилиден-2,4-динитрофенилгидразон.

К раствору 1,6 г (0,008 моль) 2,4-динитрофенилгидразина в 30 мл этанола прибавили 1,0 г (0,008 моль) м-фторбензальдегида в 20 мл этанола. Реакционную смесь нагревали на водяной бане при 40–45 °С 1,5 часа, охладили, выпавший осадок отфильтровали.

Кристаллизовали из этанола.

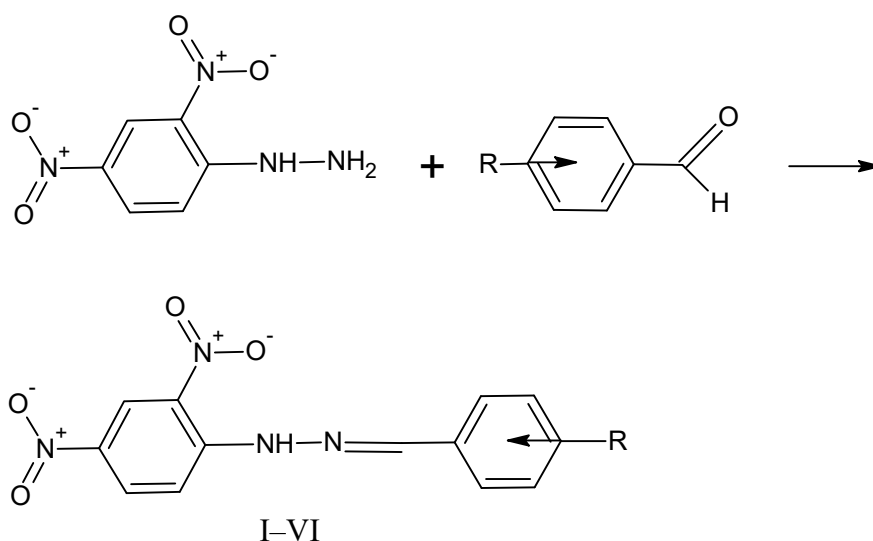
Светло-желтые кристаллы.

Выход 2,05 г (83 %). Т. пл. 260 °С.

ИК спектр, ν , см⁻¹: 1620, 1585 (–N = CH–); 1533, 1515, 1506 (–NO₂); 3295 (NH).

Обсуждение результатов

В ранних работах [9; 10] приведён синтез фенилгидразонов, полученных на основе ароматических альдегидов и 2,4-динитрофенилгидразина. С целью продолжения исследований по синтезу гидразонов на основе 2,4-динитрофенилгидразина нами проведены реакции его с различными замещенными ароматическими альдегидами: бензойным, *пара*-нитробензойным, *мета*-нитробензойным, *пара*-диметиламинобензойным, *пара*-метилбензойным и *мета*-фторбензойным. В результате этих реакций получены соответствующие фенилгидразоны.



I R=H; II R=p-NO₂; III R=m-NO₂; IV R=p-N(CH₃)₂; V R=p-CH₃;
VI R=m-F.

Синтез фенилгидразонов проведен известным методом—взаимодействием 2,4-динитрофенилгидразина с ароматическими альдегидами. В качестве растворителя использовали этиловый спирт. Реакцию проводили при нагревании. Вещества кристаллизовали из этилового спирта. Изучили некоторые физико-химические свойства полученных веществ: определяли температуры плавления, растворимость в различных растворителях, снимали ИК-спектры. В фенилгидразонах появляется новая полоса в соответствующей области, принадлежащая азометиновой группе, а полоса первичной аминогруппы NH₂, характерная для исходного фенилгидразина, отсутствует, сохраняются полосы NO₂ и NH групп. Например, в ИК-спектрах *пара*-нитробензилиден-2,4-динитрофенилгидразина (II) имеется полоса азометиновой группы (–N=CH–) в области 1613 см^{–1}, *пара*-метил-бензилиден-2,4-динитрофенилгидразона (V) в области 1619 см^{–1}.

В ИК спектре *мета*-фторбензилиден-2,4-динитрофенилгидразона обнаружены полосы в области 1620, 1585 см^{–1}, принадлежащие (–N=CH–) и в области 3295 см^{–1}, принадлежащие NH группами. Сохраняются полосы в области 1533, 1515, 1506, принадлежащие NO₂ группе.

Такая же закономерность наблюдается в ИК-спектрах других синтезированных фенилгидразонов.

Таблица. Характеристика синтезированных соединений

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Растворитель для кристаллизации	Брутто-формула	Растворимость	ИК-спектр, ν, см ^{–1}
I.	87	228-230	этанол	C ₁₃ H ₁₀ N ₄ O ₄	р: хлороформ, бензол; н: вода, гексан, эфир	1619, 1585(–N=CH); 3286(NH) 1533,1508 (NO ₂).

II.	72	>250	этанол	$C_{13}H_9N_5O_6$	р: хлороформ; н: вода, гексан, эфир	1613(-N=CH); 1560,1370(NO ₂).
III.	77	>250	этанол	$C_{13}H_9N_5O_6$	р: хлороформ; н: вода, гексан, эфир	1610(-N=CH); 1520,1360(NO ₂).
IV.	74	>250	этанол	$C_{15}H_{15}N_5O_4$	р: хлороформ. н: вода, гексан, эфир	1615(-N=CH); 1545(NO ₂).
V.	60	210-212	этанол	$C_{14}H_{12}N_4O_4$	р: хлороформ; н: вода, гексан, эфир, этанол	1619(-N=CH); 1540,1505(NO ₂); 3288(NH).
VI.	83	260	этанол	$C_{13}H_9FN_4O_4$	р: хлороформ, бензол; н: вода, гексан, эфир, этанол	1620, 1585(-N=CH); 1533,1515,1506(N O ₂); 3295(NH).

Выводы

Взаимодействием 2,4-динитрофенилгидразина с замещенными ароматическими альдегидами получены новые фенилгидразоны. В качестве вторых компонентов использовали *n*-нитро-, *m*-нитро-, *n*-диметиламино-, *n*-метил-, *m*-фторбензойные альдегиды. Синтезированные фенилгидразоны представляют собой окрашенные кристаллические вещества. Строение их установлено методом ИК-спектроскопии.

Литература

- Кулаков И.В., Нуркенов О.А., Сатпаева 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.
- Варламов А.В., Левов А.Н., Комарова А.Н., Сорокина Е.А., Никитина Е.В., Зайцев В.П., Листратова А.В. Реакции солей 7-нитропиридо[1,2-а]бензимидазолия с гидразинами и гидроксиламином // Химия гетероциклических соединений. 2010. № 6. – С. 900–904.
- Махмудиярова Н.Н., Прокофьев К.И., Мударисова Л.В., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. Гидразоны в синтезе N-замещенных 1,5,3-дитиазокан-3-аминов с участием Ti и Cu-содержащих катализаторов // Журнал органической химии. 2013. Т. 49, вып. 5. – С. 674–676.
- Гейн В.Л., Марьясов М.А. Взаимодействие 5-арил-4-гетерил-2-карбонил)-3-гидрокси-1-(1,3-тиазол-2-ил)-3-пирролин-2-онов с гидразином, фенилгидразином и гидроксиламином // Журнал органической химии. 2013. Т. 51, вып. 1. – С. 112–117.
- Коновалова С.А., Авдеев А.Н., Гончарова С.А., Дьяконенко В.В., Шишкина С.В. Взаимодействие N-сульфонилпроизводных 1,4-бензохинонмоноимина с замещенными гидразинами // Журнал органической химии. 2016. Т. 52, вып. 5. – С. 659–664.

6. Бородкин 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.

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 кванто-химическое моделирование // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2013. № 2. – С. 44–47.

8. Коган В.А., Лавченко 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, 2016. – С. 57–61.

10. Керемов А.Ф. Новые фенилгидразоны на основе 2,4-динитрофенилгидразина и некоторых карбонильных соединений // Вестник Дагестанского государственного университета. Сер. 1. Естественные науки. 2017. Т. 32, вып. 4. – С. 70–76.

Поступила в редакцию 30 сентября 2022 г.

UDC 543.853.3

DOI: 10.21779/2542-0321-2022-37-4-66–72

Phenylhydrazones Based on 2,4-Dinitrophenylhydrazine and Substituted Benzoic Aldehydes

A.F. Keremov¹, I.A. Ismailov²

¹ Dagestan State University; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; alirza.keremov@mail.ru;

² Dagestan State Medical University of the Ministry of Health of Russia; Russia, 367000, Makhachkala, Lenin Square, 1;

Previously, the synthesis of new phenylhydrazones was reported by the interaction of 2,4-dinitrophenylhydrazine with various aldehydes: butyric, hydrocinnamic, salicylic, p-methoxybenzoic.

The article points out a great interest of researchers in the chemistry of hydrazones constantly growing due to the unusually wide synthetic possibilities and numerous spectra of practical use of representatives of this class of compounds.

Hydrazones are compounds with many valuable properties and have found practical application in many areas of industry: they are used to obtain polymers, have been used as oxidants, stabilizers of photographic materials, thermal and UV stabilizers of polymers, components of mixed rocket fuels, dyes of various types, biologically active compounds. Various representatives of hydrazones have psychotropic, antispasmodic, analgesic and anesthetic effects. Some of them are anti-inflammatory, antiallergic, antirheumatic, cardiostatic, cytostatic properties. Therefore, the synthesis of new phenylhydrazones is of great interest and has great theoretical and practical importance.

The research states that phenylhydrazones from available organic substances were synthesized by the interaction of 2,4-dinitrophenylhydrazine with substituted aromatic aldehydes. Reactions of 2,4-dinitrophenylhydrazine with aldehydes were carried out in ethanol with heating for 1.5–3 hours. Synthesized phenylhydrazones are crystalline colored substances. The chemical structure of phenylhydrazones was established by IR spectroscopy. The physicochemical properties of the compounds have been studied.

Keywords: *synthesis, crystallization, 2,4-dinitrophenylhydrazine, precipitate, aldehydes.*

Received 30 September 2022