

ХИМИЯ

УДК 543.853.3

DOI: 10.21779/2542-0321-2023-38-2-109–116

А. Ф. Керемов

Новые фенилгидразоны на основе 2,4-динитрофенилгидразина

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

Аннотация. Интерес химиков к классу гидразонов очень огромен. Этими соединениями занимаются ученые как в нашей стране, так и за рубежом. Такое внимание к химии гидразонов обусловлено необычно широкими синтетическими возможностями и многочисленными спектрами практического использования представителей этого класса соединений, а также спецификой пространственного строения их молекул. Они обладают многими полезными свойствами и применяются в различных областях промышленности: в качестве инициаторов или ингибиторов в реакциях полимеризации, как вещества в синтезе полимеров, в качестве оксидантов, УФ- и термо-стабилизаторы полимеров, как добавки в качестве компонентов смесового ракетного топлива, в качестве красителей, как полупродукты в синтезе биологически активных веществ. Некоторые представители гидразонов обладают различными видами биологической активности: противоревматическим, противовоспалительным, кардиотоническим, противоаллергическим, цитостатическими и другими видами активности. Поэтому синтез новых фенилгидразонов представляет особый интерес в теоретическом и практическом плане. Фенилгидразоны нами получены из доступных исходных веществ. Реакции 2,4-динитрофенилгидразина с замещенными бензойными альдегидами и кетонами проводили в этаноле при нагревании. Продукты реакций представляют собой твердые окрашенные вещества. Изучены физико-химические свойства синтезированных соединений, строение их установлено ИК-спектроскопией.

Ключевые слова: фенилгидразоны, синтез, строение, ароматические альдегиды, спектры.

Введение

Гидразоны – один из важных классов органических соединений. Они применяются как аналитические реагенты, красители, жидкие кристаллы высокой степени нематичности, полупродукты в синтезе биологически активных веществ. Многие представители гидразонов нашли применение в медицине в качестве противотуберкулезных, антибактериальных средств.

Авторы исследовали реакцию 4,6-дигидразино-5-нитро-2-метилтио-4-гидразино-6-хлор-5-(*n*-алкоксибензил) пиримидинов с карбонильными соединениями [1]. В работе приведены данные противоопухолевой активности полученных соединений *in vitro*.

В работе [2] авторами разработан эффективный метод синтеза *N*-арил (бензил, алкил) -1,5,3- дитиазокан-3-аминов переаминированием 3-трет-бутил-1,5,3-дитиазокана арил (бензил) гидразинами с участием каталитических количеств соединений Ti и Cu. В

качестве гидразинов применяли фенилгидразин, 4-нитрофенилгидразин, 2,4-динитрофенилгидразин, 4-метилфенилгидразин, бензилгидразин, метилгидразин и третбутилгидразин.

В работах [3; 4] изучены реакции эфиров гетероилпировиноградных кислот с ароматическими альдегидами и 2-аминотиазолом и в результате получили 5-арил-4-(гетерил-2-карбонил)-3-гидрокси-1-(1,3-тиазол-2-ил)-3-пирролин-2-оны. В реакциях данных соединений с гидразином, фенилгидразином образуются пирроло (3,4-с) пиразол-6-оны и 3-фенилгидразоны, а с гидроксиламином – соответствующие оксимы.

В результате реакции N-арил (метил, трифторметил) сульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с фенил-2,4-динитрофенил- и этилгидразинами получены соответствующие N-арил (метил, трифторметил) сульфонил-4-аминофенолы.

Авторы в работе [5] реакцией 2,5-диформилпиррола с различными гидразинами получали гидразоны, обладающие биологической активностью и комплексообразующей способностью. Полученные бисгидразоны реагируют с солями переходных металлов (железа, никеля, кобальта, меди, цинка и других) с образованием комплексов.

В работе [6] приведены данные результатов физико-химического исследования, а также кванто-химического моделирования 1-фтал-азинилгидразонов 5-R-салициловых альдегидов. Индольное кольцо является важным структурным фрагментом многих природных алкалоидов и биологически активным веществом. При взаимодействии γ -пирона с фенилгидразином образуется фенилгидразон 1-фенилпиразол-5-ил-ацетальдегида. Взаимодействием комановой кислоты с гидроклоридом фенилгидразина [7] через стадию фенилгидразона 3-(1-фенилпиррозол-3-ил) пировиноградной кислоты получен соответствующий индол. Взаимодействием 2,4-динитрофенилгидразина с различными ароматическими альдегидами и кетонами синтезирован ряд фенилгидразинов [8–10].

Методы эксперимента

II. Пара-этоксibenзилиден-2,4-динитрофенилгидразон.

0,5 г (2,5 ммоль) 2,4-динитрофенилгидразина растворили в 20 мл этанола при нагревании на водяной бане при 40–50 °С. Затем к раствору по каплям из капельной воронки прибавили 0,38 г (2,5 ммоль) пара-этоксibenзальдегида ($\rho = 1,08$ г/мл) в 10 мл этанола. Реакционную массу перемешивали при той же температуре 3 часа, охлаждали. Выпавший осадок отфильтровали.

Кристаллы золотисто-желтого цвета.

Перекристаллизовали из этанола.

Выход 0,76 г (91,5 %).

Т. пл. 217–218 °С (разл.).

Растворяется в хлороформе, слабо – в бензоле.

Не растворяется в эфире, гексане, воде, этаноле.

ИК-спектр, ν см⁻¹: 1622,42 (-N = CH-); 1540, 1506,9 (Ar-NO₂); 1040,67 (плоскостные деформационные колебания CH у 1,2,4- и 1,4-замещенных); 828,29, 810,27 (внеплоскостные деформационные колебания CH у 1,2,4- и 1,4-замещенных); 3292 (NH); 1586,72, 1473,52, 1457,08 (бензольное кольцо).

III. Пара-бутоксibenзилиден-2,4-динитрофенилгидразон.

0,5 г (2,5 ммоль) 2,4-динитрофенилгидразина растворили в 20 мл этанола при нагревании на водяной бане при 40–45 °С. Далее к раствору по каплям из капельной воронки прибавили 0,45 г (2,5 ммоль) п-бутоксibenзальдегида ($\rho = 1,031$ г/мл) в 10 мл этанола. Реакционную массу перемешивали при той же температуре 2 часа, охлаждали. Выпавший осадок отфильтровали.

Кристаллы красно-оранжевого цвета.

Перекристаллизовали из этанола.

Выход 0,71 г (78,9 %).

Т. пл. 183–184 °С.

Растворяется в хлороформе, слабо – в бензоле.

Не растворяется в эфире, гексане, воде, этаноле.

ИК-спектр, ν см⁻¹: 1613,55 (-N = CH-); 1538,58, 1501,4 (Ar-NO₂); 1034,86, 1054,46 (плоскостные деформационные колебания СН у 1,2,4- и 1,4-замещенных); 827, 838,51 (внеплоскостные деформационные колебания СН у 1,2,4- и 1,4-замещенных); 3446 (NH); 1584,61, 1473,54 (бензольное кольцо).

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

0,5 г (2,5 ммоль) 2,4-динитрофенилгидразина растворили в 20 мл этанола при нагревании на водяной бане при 40–45 °С. Далее к раствору по каплям из капельной воронки прибавили 0,42 г (2,5 ммоль) п-пропоксибензальдегида в 10 мл этанола. Реакционную массу перемешивали при той же температуре около 1 часа, охлаждали. Выпавший осадок отфильтровали.

Кристаллы красно-оранжевого цвета.

Перекристаллизовали из этанола.

Выход 0,75 г (86,3 %).

Т. пл. 175–176 °С.

Растворяется в хлороформе, бензоле.

Не растворяется в эфире, гексане, этаноле, воде.

ИК-спектр, ν см⁻¹: 1614,75 (-N = CH-); 1538,13, 1505,4 (Ar-NO₂); 1081 (плоскостные деформационные колебания СН у 1,2,4- и 1,4-замещенных); 835, 825,89, 814,79 (внеплоскостные деформационные колебания СН у 1,2,4- и 1,4-замещенных); 3442 (NH); 1585,59, 1466,98 (бензольное кольцо).

ИК-спектры сняты на приборе ИК-Фурье-спектрометр APW 130038.

V. 2,4-диметоксибензилиден-2,4-динитрофенилгидразон.

0,5 г (2,5 ммоль) 2,4-динитрофенилгидразина растворили в 20 мл этанола при нагревании и температуре 40–45 °С. Далее к раствору динитрофенилгидразина по каплям из капельной воронки прибавили 0,42 г (2,5 ммоль) 2,4-диметоксибензальдегида ($\rho = 1,114$ г/мл) в 10 мл этанола. Раствор перемешивали при температуре 75–80 °С в течение 2 часов, охлаждали. Выпавший осадок отфильтровали.

Кристаллы ярко-красного цвета.

Перекристаллизовали из этанола.

Выход 0,64 г (73,6 %).

Т. пл. 135–138 °С.

ИК-спектр, ν см⁻¹: 1618, 1619 (-N = CH-); 1519,62 (Ar-NO₂); 1024,40, 1077,35 (плоскостные деформационные колебания СН у 1,4- и 1,2,4-замещенных); 830,82 (вне-

плоскостные деформационные колебания СН у 1,2,4- и 1,4-замещенных); 3434,99 (NH); 2841,32 (ОСН₃); 1588,41, 1471,01 (бензольное кольцо).

VI. 3,4-диметоксибензилиден-2,4-динитрофенилгидразон.

1 г (5 ммоль) 2,4-динитрофенилгидразина растворили в 30 мл этанола при нагревании на водяной бане при 40–45 °С. Далее к раствору динитрофенилгидразина по каплям из капельной воронки прибавили 0,85 г (5 ммоль) 3,4-диметоксибензальдегида в 10 мл этанола. Реакционную смесь перемешивали при той же температуре 3,5 часа, охлаждали. Выпавший осадок отфильтровали.

Кристаллы красного цвета.

Перекристаллизовали из этанола.

Выход 1,1 г (63 %).

Т. пл. 250–253 °С.

Растворяется в хлороформе, бензоле.

Не растворяется в эфире, этаноле, гексане, воде.

ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1615 (-N = CH-); 1538, 1513 (Ar-NO₂); 2852 (Ar-ОСН₃); 3279 (NH).

VII. 2,4-динитрофенилгидразон ацетона.

0,5 г (2,5 ммоль) 2,4-динитрофенилгидразина растворили в 20 мл этанола при нагревании на водяной бане при 40–45 °С. Далее к раствору динитрофенилгидразина по каплям из капельной воронки прибавили 0,15 г (2,5 ммоль) ацетона (ρ = 0,7879 г/мл) в 10 мл этанола. Реакционную массу перемешивали при той же температуре 1,5 часа, охлаждали. Выпавший осадок отфильтровали.

Кристаллы оранжевого цвета.

Перекристаллизовали из этанола.

Выход 0,48 г (80 %).

Т. пл. 125–127 °С.

Растворяется в хлороформе.

Не растворяется в эфире, этаноле, гексане, воде.

ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1619 (-N = CH); 1519,16, 1505 (Ar-NO₂); 1102,21, 1063,03 (плоскостные деформационные колебания у 1,4- и 1,2,4-замещенных); 855,09, 836,58 (внеплоскостные деформационные колебания СН у 1,2,4-замещенных); 3305,03 (NH).

VIII. 2,4-динитрофенилгидразон пропиофенона.

0,5 г (2,5 ммоль) 2,4-динитрофенилгидразина растворили в 20 мл этанола при нагревании на водяной бане при температуре 40–45 °С. Далее к раствору динитрофенилгидразина по каплям из капельной воронки прибавили 0,34 г (2,5 ммоль) пропиофенона (ρ = 1,0087 г/мл) в 10 мл этанола. Раствор перемешивали при температуре 75–80 °С 3 часа, охлаждали. Выпавший осадок отфильтровали.

Кристаллы коричневого цвета.

Перекристаллизовали из этанола.

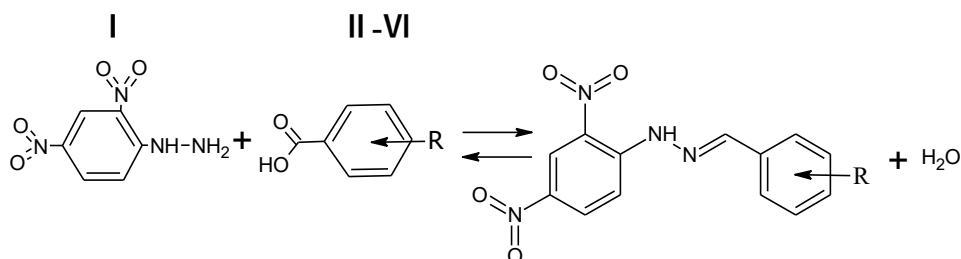
Выход 0,5 г (63 %).

Т. пл. 115–117 °С.

ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1617 (-N = CH-); 1512,39, 1505 (Ar-NO₂); 1061,59 (плоскостные деформационные колебания СН у 1,4 и 1,2,4-замещенных); 846,26, 830,62 (вне-

плоскостные деформационные колебания CH у 1,2,4- и 1,4-замещенных); 3415,93 (NH); 1484,92 (-CH₂); 1385 (CH₃); 1598,71 (бензольное кольцо).

Обсуждение результатов



II R = *para*-OC₂H₅; III R = *para*-OC₄H₉; IV R = -OC₃H₇; V R = - 2,4-ди-ОСН₃;
VI R = 3,4-ди-ОСН₃

При взаимодействии 2,4-динитрофенилгидразина (I) с *para*-этокси-, *para*-бутокси-, *para*-пропоксибензальдегидами получены соответствующие фенилгидразоны (II-IV). Их строение подтверждено данными ИК-спектроскопии. В их ИК-спектрах появляется полоса, соответствующая азометиновой группе, и сохраняются полосы NO₂ бензольного ядра. В ИК-спектрах *para*-этоксibenзилиден-2,4-динитрофенилгидразона обнаружена полоса -N=CH в области 1622 см⁻¹. В ИК-спектре *para*-бутоксibenзилиден-2,4-динитрофенилгидразона – в области 1613 см⁻¹, а в ИК-спектре *para*-пропоксibenзилиден-2,4-динитрофенилгидразона – в области 1614 см⁻¹.

В ИК-спектрах 2,4-диметоксибензилиден-2,4-динитрофенилгидразона и 3,4-диметоксибензилиден-2,4-динитрофенилгидразона также найдены полосы, соответствующие азометиновой группе в областях 1618, 1619 и 1615 см⁻¹ соответственно.

Кроме того, в ИК-спектрах всех соединений сохраняются полосы NO₂ группы бензольного ядра и полосы вторичной аминогруппы NH, а полосы NH₂ группы исчезают.

При взаимодействии 2,4-динитрофенилгидразина с ацетоном получен 2,4-динитрофенилгидразон ацетона (VII). В его ИК-спектре обнаружена полоса в области 1619 см⁻¹, соответствующая -N=CH-группе, сохраняется полоса 1519 см⁻¹, соответствующая Ar-NO₂, а также полоса вторичной аминогруппы NH в области 3305 см⁻¹.

При взаимодействии 2,4-динитрофенилгидразина с пропиофеноном получен 2,4-динитрофенилгидразон пропиофенона (VIII).

В ИК-спектрах VIII найдены полосы, характерные для азометиновой группы в областях 1617, 1618 см⁻¹, а также сохраняются полосы, соответствующие Ar-NO₂ в области 1512 см⁻¹ во вторичной аминогруппе NH в области 3415 см⁻¹.

Таблица. Характеристика синтезированных соединений

Соединение	Выход, %	Температура плавления, 0 °С	Растворитель для кристаллизации	Брутто-формула	Растворитель	ИК-спектр, ν , см^{-1}
II	91,5	217–218 (с разл.)	этанол	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_5$	р: хлороформ, сл. бензол. н: вода, гексан, эфир, этанол	1622,42 (-N = CH-); 1540, 1506,9 (Ar-NO ₂); 3292 (NH); 1586,72, 1473,52, 1457,08 (бензольное кольцо)
III	78,9	183–184	этанол	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_5$	р: хлороформ, сл. бензол. н: вода, гексан, эфир, этанол	1613,55 (-N = CH); 1538,58, 1501,4 (Ar-NO ₂); 3446 (NH); 1584,61, 1473,54 (бензольное кольцо)
IV	81,7	175–176	этанол	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$	р: хлороформ, сл. бензол. н: вода, гексан, эфир, этанол	1614,75 (-N = CH); 1538,13, 1505,4 (Ar-NO ₂); 3442 (NH); 1585,59, 1466,98 (бензольное кольцо)
V	73,6	135–138	этанол	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6$	р: хлороформ; н: вода, гексан, эфир, этанол	1618, 1619 (-N = CH); 1519,62 (Ar-NO ₂); 3434,99 (NH); 2841,32 (O-CH ₃); 1588,41, 1471,01 (бензольное кольцо)

VI	63	250–253	этанол	$C_{15}H_{14}N_4O_6$	р: хлороформ, сл. бензол. н: вода, гексан, эфир, этанол	1615 (-N = CH-); 1538, 1513 (Ar-NO ₂); 2852 (Ar-OCH ₃); 3279 (NH)
VII	80	125–127	этанол	$C_9H_{10}N_4O_4$	р: хлороформ; н: вода, гексан, эфир, этанол	1619 (-N = CH); 1519,16 (Ar-NO ₂); 3305,03 (NH)
VIII	63	115–117	этанол	$C_{15}H_{14}N_4O_4$	р: хлороформ; н: вода, гексан, эфир, этанол	1617, 1618 (-N = CH); 1512,39 (Ar-NO ₂); 3415,93 (NH); 1484,92 (-CH ₂); 1385 (CH ₃); 1598,71 (бензольное кольцо)

Выводы

Взаимодействием 2,4-динитрофенилгидразина с *пара*-этокси-, *пара*-бутокси, *пара*-пропокси-, 2,4-диметокси-, 3,4-диметоксибензальдегидами получены новые соответствующие 2,4-динитрофенилгидразоны. Строение их установлено методом ИК-спектроскопии. Взаимодействием 2,4-динитрофенилгидразина с ацетоном и пропиофеноном также синтезированы соответствующие 2,4-динитрофенилгидразоны. Строение их установлено методом ИК-спектроскопии. Полученные соединения представляют собой твердые окрашенные вещества. Изучены физико-химические свойства полученных соединений.

Литература

1. Агоронян А.С., Гарибян Д.В., Григорян Л.А., Калдрикиян 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. Махмудиярова Н.Н., Прокофьев К.И., Мударисова Л.В., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. Гидразины 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.
3. 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. 2015. Т. 51, вып. 1. – С. 112–117.
4. Коновалова С.А., Авдеенко А.П., Гончарова С.А., Дьяконенко В.В., Шишкина С.В. Взаимодействие N-сульфонилпроизводных 1,4-бензохинонимина с замещенными гидразинами // Журнал органической химии. 2016. Т. 52, вып. 3. – С. 659–664.
5. 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.

6. Александров Г.Г., Атакулов Р.Б., Иванников Е.В., Коган В.А., Левченко С.И., Попов Д.Д., Щербаков И.Н. 1-фалазинилгидразоны замещенных салициловых альдегидов: синтез, физико-химические исследования и кванто-химическое моделирование // Известия вузов Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2013. № 2. – С. 44–47.

7. Усачев Б.И., Обыденнов Д.Л., Сосновских В.Я. Синтез региоизомерных 3-(N-фенилпиразолил) индолов из комановой кислоты и фенилгидразина // Известия Академии наук. Сер.: химическая. 2010. № 1. – С. 291–292.

8. 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.

9. 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.

10. Керемов А.Ф., Исмаилов И.А. Фенилгидразоны на основе 2,4-динитрофенилгидразина и замещенных бензойных альдегидов // Вестник Дагестанского государственного университета. Сер. 1: Естественные науки. 2022. Т. 37, вып. 4. – С. 66–72.

Поступила в редакцию 24 мая 2023 г.

UDC 547 853.3

DOI: 10.21779/2542-0321-2023-38-2-109–116

A.F. Keremov

New Phenylhydrazones Based on 2,4-dinitrophenylhydrazine

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

Abstract. The interest of chemists in the class of hydrazones is very huge. The scientists both in our country and abroad are engaged in these compounds. Such attention to the chemistry of hydrazones is due to the unusually wide synthetic possibilities and numerous spectra of practical use of representatives of this class of compounds, as well as the specifics of the spatial structure of their molecules. They have many useful properties and are used in various fields of industry: as initiators or inhibitors in polymerization reactions, as substances in polymer synthesis, as oxidants, UV and thermo stabilizers of polymers, as additives as components of mixed rocket fuel, as dyes, as intermediates in the synthesis of biologically active substances. Some representatives of hydrazones have different types of biological activity: anti-rheumatic, anti-inflammatory, cardiogenic, antiallergic, cytostatic and other types of activity. Therefore, the synthesis of new phenylhydrazones is of particular interest in theoretical and practical terms. We have obtained phenylhydrazones from available starting substances. Reactions of 2,4-dinitrophenylhydrazine with substituted benzoic aldehydes and ketones were carried out in ethanol under heating. The reaction products are solid colored substances. The physico-chemical properties of the synthesized compounds have been studied, their structure has been established by IR spectroscopy.

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

Received 24 May 2023