

УДК 543.853.3

DOI: 10.21779/2542-0321-2023-38-3-80-86

А.Ф. Керемов<sup>1</sup>, И.А. Исмаилов<sup>2</sup>, У.М. Дамыров<sup>1</sup>

**Азометины на основе сульфаниловой кислоты и замещенных бензойных альдегидов**

<sup>1</sup> Дагестанский государственный университет; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; [alirza.keremov@mail.ru](mailto:alirza.keremov@mail.ru);

<sup>2</sup> Дагестанский государственный медицинский университет Минздрава России; Россия, 367000, г. Махачкала, пл. Ленина, 1

**Аннотация.** Азометины, или Шиффовы основания, нашли широкое применение в органической химии, промышленности и медицине. Азометины служат исходным сырьём для производства ценных лекарственных препаратов (антибиотиков, противоаллергических, противовоспалительных, противоопухолевых препаратов). Окрашенные азометины относятся к классу азометиновых красителей. Это свойство позволяет использовать их в цветной фотографии. Основным способом получения азометинов является реакция первичных ароматических аминов с карбонильными соединениями. В последние годы появилось значительное количество новых методов синтеза гетероциклических соединений на основе азометинов. Разработаны способы одностадийного синтеза из азометинов ряда гетероциклических соединений, обладающих полезными свойствами. В данной работе на основе сульфаниловой кислоты и орто- и пара-толуидина с замещенными бензойными альдегидами получен ряд новых азометинов. Изучены физико-химические свойства полученных азометинов и приведены данные ИК-спектров. Полученные азометины представляют собой окрашенные твердые вещества.

**Ключевые слова:** азометины, ИК-спектры, синтез, кристаллизация, сульфаниловая кислота, альдегиды.

**Введение**

Азометины (Шиффовы основания) обладают разнообразными видами биологической активности: противовоспалительным, антиаритмическим, противогрибковым, жаропонижающим, противоопухолевым, противовирусным и антибактериальным [1].

Азометины как органические соединения используются в различных областях промышленности и науки, таких, как аналитическая химия (электрохимические, хроматографические и оптические датчики, реагенты); биология (как антимикробные и биохимические реагенты); медицина (в качестве лекарственных препаратов); химия материалов (красители, катализаторы и пигменты) лиганды в органическом синтезе, светодиоды и полимерные стабилизаторы [2; 3].

Шиффовы основания играют важную роль также в живых организмах, так как принимают участие в реакциях расщепления С–С связей, трансаминирования и декарбоксилрования [4].

Из N-аминофульгиимида-1-амино-3-[1-(2,5-диметилтиофен-3-ил) этилиден-4-изопропилиденпирролидин-2,5-дионо-получено основание Шиффа с 5-метоксисалициловым альдегидом. Синтезированные соединения претерпевают фотохромные превращения [5].

В работе [6] получены основания Шиффа 2-алкил-4-оксо-3,4-дигидро-2Н-1,2-

бензтиазин-1,1-диоксида, исследовано их строение в растворе и в кристаллическом состоянии, возможность комплексообразования. Полученные азометины участвуют в реакции комплексообразования с 3d-металлами.

Синтез и фазовое поведение железа (III), содержащие комплексы линейного азометина, производного 4,4'-додецилокси-бензоилоксибензоил-4-окси-2-гидроксibenзальдегида, выступающего в роли лиганда с различными противоионами ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ) приведены в работе [7].

Установлено, что в результате реакции оснований Шиффа с солями железа при комнатной температуре происходит комплексообразование, предположительно, с получением линейного соединения. Изучено фазовое поведение полученного соединения в зависимости от природы противоиона.

Взаимодействием ароматических альдегидов с пикраминовой кислотой были получены основания Шиффа, которые стимулируют клеточное дыхание живых организмов и оказывают влияние на окислительное фосфорилирование в митохондриях [8; 9].

В работе [10] описано получение азометинов взаимодействием *орто*-фенилендиамина с замещенными бензойными альдегидами, которые могут представлять интерес в качестве биологически активных веществ.

### Методы эксперимента

#### I. *Пара*-нитробензилиден-*пара*-сульфанилин.

Смесь 1 г (0,0058 моль) сульфаниловой кислоты и 0,87 г (0,0058 моль) *пара*-нитробензальдегида в 50 мл этанола и 10 мл воды перемешивают на водяной бане при температуре 75–80 °С в течение 2-х часов.

Охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают, сушат.

Кристаллы кремового цвета.

Кристаллизуют из этанола.

Выход 1,5 г (84,7 %).

Т. пл. 98 °С.

Растворяется в бензоле, хлороформе.

Не растворяется в воде, этаноле, петролейном эфире, гексане.

ИК-спектр,  $\nu$  см<sup>-1</sup>: 1690 (–N=CH–); 1582 (–NO<sub>2</sub>); 1295 (–SO<sub>3</sub>H).

#### II. *Мета*-нитробензилиден-*пара*-сульфанилин.

Смесь 1 г (0,0058 моль) сульфаниловой кислоты и 0,87 г (0,0058 моль) *мета*-нитробензальдегида в 50 мл этанола и 10 мл воды перемешивают на водяной бане при температуре 75–80 °С в течение 1 часа.

Охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают, сушат.

Кристаллы светло-кремового цвета.

Кристаллизуют из этанола.

Выход 1,2 г (68 %).

Т. пл. 51 °С.

Растворяется в бензоле, хлороформе.

Не растворяется в воде, этаноле, петролейном эфире, гексане.

ИК-спектр,  $\nu$  см<sup>-1</sup>: 1663 (–N=CH–); 1588 (–NO<sub>2</sub>); 1345 (–SO<sub>3</sub>H).

#### III. *Пара*-диметиламинобензилиден-*пара*-сульфанилин.

Смесь 1 г (0,0058 моль) сульфаниловой кислоты и 0,85 г (0,0058 моль) *пара*-диметиламинобензальдегида в 50 мл этанола и 10 мл воды нагревают на водяной бане при температуре 75–80 °С в течение 1,5 часов.

Охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают, сушат.

Кристаллы оранжевого цвета.

Кристаллизуют из этанола.

Выход 1,65 г (97 %).

Т. пл. >250 °С.

Растворяется в хлороформе.

Не растворяется в воде, этаноле, петролейном эфире, гексане, бензоле.

ИК-спектр,  $\nu$  см<sup>-1</sup>: 1610 (–N=CH–); 1300 (–SO<sub>3</sub>H).

**IV. Пара-метоксибензилиден-пара-сульфанилин.**

Смесь 1 г (0,0058 моль) сульфаниловой кислоты и 0,7 мл. (0,0058 моль) *пара*-анисового альдегида на водяной бане при температуре 75–80 °С в течение 2-х часов.

Охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают, сушат.

Кристаллы желтого цвета.

Кристаллизуют из этанола.

Выход 1,55 г (92 %).

Т. пл. >250 °С.

Растворяется в бензоле, хлороформе.

Не растворяется в воде, этаноле, петролейном эфире, гексане.

ИК-спектр,  $\nu$  см<sup>-1</sup>: 1620 (–N=CH–); 1330 (–SO<sub>3</sub>H); 1678 (–OCH<sub>3</sub>).

**V. Мета-нитробензилиден-орто-толуидин.**

Смесь 1 г (0,0093 моль) или 1 мл ( $\rho = 0,998$  г/мл) *орто*-толуидина и 1,4 г (0,0093 моль) *мета*-нитробензальдегида в 60 мл. этанола перемешивают на водяной бане при температуре 75–80 °С в течение 1,5 часов.

Охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают, сушат.

Кристаллы коричневого цвета.

Кристаллизуют из этанола.

Выход 1,5 г (75 %).

Т. пл. 72 °С.

Растворяется в бензоле, хлороформе.

Не растворяется в воде, этаноле, петролейном эфире, гексане.

ИК-спектр,  $\nu$  см<sup>-1</sup>: 1630 (–N=CH–); 1550 (–NO<sub>2</sub>); 2880 (–OCH<sub>3</sub>).

**VI. Пара-нитробензилиден-пара-толуидин.**

Смесь 1 г (0,009 моль) *пара*-толуидина и 1,4 г (0,0093 моль) *пара*-нитробензальдегида в 60 мл. этанола перемешивают на водяной бане при температуре 75–80 °С в течение 2-х часов.

Охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают, сушат.

Кристаллы желтого цвета.

Кристаллизуют из этанола.

Выход 1,8 г (80 %).

Т. пл. 123–125 °С.

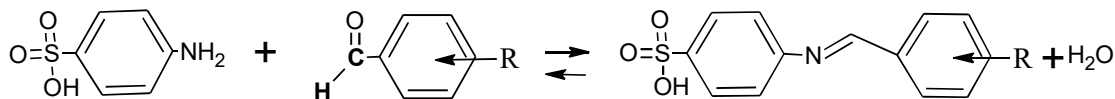
Растворяется в бензоле, хлороформе, этилацетате.

Не растворяется в воде, этаноле, петролейном эфире, гексане.

ИК-спектр,  $\nu$  см<sup>-1</sup>: 1640 (–N=CH–); 2860 (–CH<sub>3</sub>); 1526 (–NO<sub>2</sub>).

### Обсуждение результатов

Взаимодействием сульфаниловой кислоты с замещенными бензойными альдегидами получен ряд азометинов (I–IV):



#### I–IV

I. R = *para*-NO<sub>2</sub>; II. R = *meta*-NO<sub>2</sub>; III. R = *para*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; IV. R = *para*-OCH<sub>3</sub>

При взаимодействии сульфаниловой кислоты с *para*-нитробензойным альдегидом при нагревании в течение 2-х часов образуется с выходом 84,7 % *para*-нитробензилиден-*para*-сульфанилин (I).

Строение его установлено методом ИК-спектроскопии. В его ИК-спектре найдены полосы при 1690 см<sup>-1</sup>, принадлежащие азометиновой группе (–N=CH–), а также обнаружены полосы при 1582 см<sup>-1</sup>, принадлежащие –NO<sub>2</sub>, при 1295 см<sup>-1</sup> – характерные для –SO<sub>3</sub>H группы.

В тех же условиях реакцией сульфаниловой кислоты с *meta*-нитробензойным альдегидом получен *meta*-нитробензилиден-*para*-сульфанилин с выходом 68 % (II).

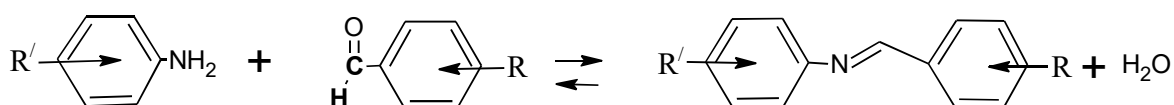
Строение его также подтверждено данными ИК-спектроскопии. В его ИК-спектре найдены полосы при 1663 см<sup>-1</sup>, принадлежащие азометиновой группе (–N=CH–), а также при 1588 см<sup>-1</sup>, характерные для –NO<sub>2</sub> группы, и при 1345 см<sup>-1</sup> –, принадлежащие –SO<sub>3</sub>H группе.

*Para*-диметиламинобензилиден-*para*-сульфанилин (III) получен взаимодействием сульфаниловой кислоты с *para*-диметиламинобензойным альдегидом при нагревании в течение 1,5 часов. Выход продукта реакции 97 %.

В ИК-спектре обнаружены полосы азометиновой группы (–N=CH–) при 1610 см<sup>-1</sup> и при 1300 см<sup>-1</sup>, принадлежащие –SO<sub>3</sub>H группе.

Взаимодействие сульфаниловой кислоты с *para*-анисовым альдегидом приводит к *para*-метоксибензилиден-*para*-сульфанилину (IV). Реакционную массу нагревают около 2-х часов. Выход продукта 92 %.

В его ИК-спектре имеются полосы при 1620 см<sup>-1</sup>, принадлежащие азометиновой (–N=CH–) группе, а также при 1678 см<sup>-1</sup>, характерные для –OCH<sub>3</sub> группы и при 1330 см<sup>-1</sup> – принадлежащие –SO<sub>3</sub>H группе.



#### V–VI

V. R' = *ortho*-CH<sub>3</sub>; R = *meta*-NO<sub>2</sub>; VI. R' = *para*-CH<sub>3</sub>; R = *para*-NO<sub>2</sub>.

Взаимодействием *ortho*-толуидина с *meta*-нитробензойным альдегидом получен *meta*-нитробензилиден-*ortho*-толуидин (V). Реакционную массу нагревают в этаноле при температуре 75–80 °С в течение 2-х часов. Выход продукта 75 %.

В его ИК-спектре найдены полосы при  $1630\text{ см}^{-1}$ , принадлежащие азометиновой ( $-\text{N}=\text{CH}-$ ) группе, при  $1550\text{ см}^{-1}$  – характерные для  $-\text{NO}_2$  группы, при  $2880\text{ см}^{-1}$  – принадлежащие  $-\text{CH}_3$  группе.

Реакция *пара*-толуидина с *пара*-нитробензойным альдегидом проводит к *пара*-нитробензилиден-*пара*-толуидину (VI). Реакцию проводят в аналогичных условиях. Нагревают реакционную смесь 2 часа. Выход продукции 80 %.

В ИК-спектре азометина найдены полосы при  $1640\text{ см}^{-1}$  ( $-\text{N}=\text{CH}-$ ),  $1526\text{ см}^{-1}$  ( $-\text{NO}_2$ ),  $2860\text{ см}^{-1}$  ( $-\text{CH}_3$ ).

**Таблица. Характеристика синтезированных соединений**

Соединение	Выход, %	Т пл., 0 °С	Растворитель для кристаллизации	Брутто-формула	Растворитель	ИК-спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$
<b>I</b>	84,7	98	этанол	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$	р: хлороформ, бензол; н: вода, петролейный эфир, этанол, гексан	1690( $-\text{N}=\text{CH}-$ ); 1582( $-\text{NO}_2$ ); 1295( $-\text{SO}_3\text{H}$ ).
<b>II</b>	68	51	этанол	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$	р: хлороформ, бензол; н: вода, петролейный эфир, этанол, гексан	1663( $-\text{N}=\text{CH}-$ ); 1588( $-\text{NO}_2$ ); 1345( $-\text{SO}_3\text{H}$ ).
<b>III</b>	97	>250	этанол	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$	р: хлороформ; н: вода, гексан, петролейный эфир, этанол	1610( $-\text{N}=\text{CH}-$ ); 1300( $-\text{SO}_3\text{H}$ ).
<b>IV</b>	92	>250	этанол	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S}$	р: хлороформ, бензол; н: вода, петролейный эфир, гексан, этанол	1620( $-\text{N}=\text{CH}-$ ); 1330( $-\text{SO}_3\text{H}$ ); 1678( $-\text{OCH}_3$ ).
<b>V</b>	75	72	этанол	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$	р: хлороформ, бензол; н: вода, петролейный эфир, этанол, гексан	1630( $-\text{N}=\text{CH}-$ ); 1550( $-\text{NO}_2$ ); 2880( $-\text{CH}_3$ ).
<b>VI</b>	80	123–125	этанол	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$	р: хлороформ, бензол; н: вода, петролейный эфир, этанол, гексан	1640( $-\text{N}=\text{CH}-$ ); 1526( $-\text{NO}_2$ ); 2860( $-\text{CH}_3$ ).

### Выводы

Взаимодействием замещенных бензойных альдегидов (*пара*-метокси-, *мета*-нитро-, *пара*-диметиламино-, *пара*-нитро-бензойными альдегидами) с сульфаниловой кислотой синтезированы различные азометины. Реакцией *пара*-толуидина с *пара*-нитробензальдегидом и *орто*-толуидина с *мета*-нитробензальдегидом получены *пара*-нитробензилиден-*пара*-толуидин и *мета*-нитробензилиден-*орто*-толуидин.

Синтезированные соединения представляют собой твердые окрашенные вещества, имеющие определенные температуры плавления.

Сняты ИК-спектры полученных азометинов. Изучены физико-химические свойства.

### Литература

1. Кибардина Л.К., Прокофьев А.В., Иванова Ю.М., Пудовик М.А., Бурилов А.Р. Азометины на основе ароматического альдегида, включающего фрагмент пиридоксала // Журнал общей химии. 2018. Т. 88, вып. 1. – С. 45–51.
2. Khojasteh V., Kakenejadifar A., Zabardasti A., Azarbani F. Spectral, structural, solvatochromism, biological and computational investigation of some new azo-azomethines containing N-alkylpyridinium salts // Journal of Molecular Structure. 2019. Vol. 1175. – Pp. 261–268.
3. Zaltariov M.F., Vlad A., Caracu M., Avadanel M., Vornicub N., Balan M., Shova S. Silicon-containing bis-azomethines: Synthesis, structural characterization, evaluation of photo physical properties and biological activity // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2015. Vol. 138. – Pp. 38–48.
4. Vadivel R., Jayakumar R., Ananthi N. Promising Antibacterial Activity of Simple Schiff Bases // Organic and Medic. Chemistry int. J. 2018. Vol. 5, no. 3. – Pp. 1–6.
5. Попов Л.Д., Щербakov И.Н., Коган В.А., Луйксаар С.И., Краюшкин М.М., Венедиктов О.В., Горелик А.М., Барачевский В.А. Фотохромизм оснований Шиффа на основе N-аминофульгида // Известия Академии наук. 2009. № 12. – С. 2345–2347.
6. Коришунов О.Ю., Сенников Е.В., Лысенко К.А., Бородкин Г.С., Горновский А.Д. Азометиновые производные 1,2-бензотиазин-1,1-диоксида // Химия гетероциклических соединений. 2010. № 5. – С. 755–760.
7. Чернова У.В., Груздев М.С., Колкер А.М., Манин Н.Г., Домрачева Н.Е. Комплексы железа (III) на основе азометина, производного 4,4'-додецилокси-бензоилоксибензоил-4-окси-2-гидроксibenзальдегида // Журнал общей химии. 2010. Т. 80, вып. 10. – С. 1643–1649.
8. Керемов А.Ф. Азометины на основе пикраминовой кислоты и замещенных бензальдегидов // Вестник Дагестанского государственного университета. Сер. 1.: Естественные науки. 2017. Т. 33, вып. 4. – С. 84–90.
9. Керемов А.Ф., Мейланов И.С., Керемова М.А. Способ получения веществ, стимулирующих клеточное дыхание. Патент Ru № 2472775 от 20.01.2013. – Бюл. № 2.
10. Керемов А.Ф. Азометин на основе *орто*-фенилендиамина // Вестник Дагестанского государственного университета. Сер. 1: Естественные науки. 2018. Т. 33, вып. 4. – С. 102–106.

Поступила в редакцию 9 июня 2023 г.

Принята 23 июня 2023 г.

UDC 543.853-3

DOI: 10.21779/2542-0321-2023-38-3-80-86

### Sulfanilic Acid-Based Azomethines and Substituted Benzaldehydes

*A.F. Keremov<sup>1</sup>, I.A. Ismailov<sup>2</sup>, U.M. Damirov<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Dagestan State University; Russia, 36700, Mahachkala, M. Gadzhiev st., 43a; *alirza.keremov@mail.ru*;

<sup>2</sup> Dagestan State Medical University of the Ministry of Health Russia; Russia, 367000, Makhachkala, Lenin st., 1;

**Abstract.** Azomethines or Schiff bases are widely used in organic chemistry, industry and medicine. azomethines serve as starting materials for the production of valuable medicinal drugs (antibiotics, anti-allergic, anti-inflammatory, anti-tumor drugs). Colored azomethines belong to the class of azomethine dyes. This property allows them to be used in color photography. The main method for producing azomethines is the reaction of primary aromatic amines with carbonyl compounds. In recent years, a significant number of new methods for synthesizing heterocyclic compounds based on azomethines have appeared. One-step synthesis methods have been developed for a number of heterocyclic compounds with useful properties from azomethines. A series of new azomethines were obtained based on sulfanilic acid and ortho- and para-toluidine with substituted benzaldehyde. The physico-chemical properties of the obtained azomethines were studied and IR spectra data were provided. The azomethines obtained are colored solid substances.

**Keywords:** azomethines, IR spectra, synthesis, crystallization, sulfanilic acid, aldehydes.

*Received 9 June, 2023*

*Accepted 23 June, 2023*