

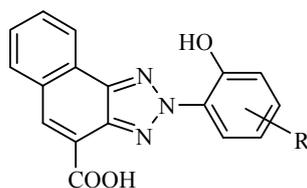
В. С. Васин*, Т. Ю. Колдаева, В. П. Перевалов

СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ 6-АМИНО-2-(2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-7-ХЛОР-2*H*-БЕНЗОТРИАЗОЛ- 4-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

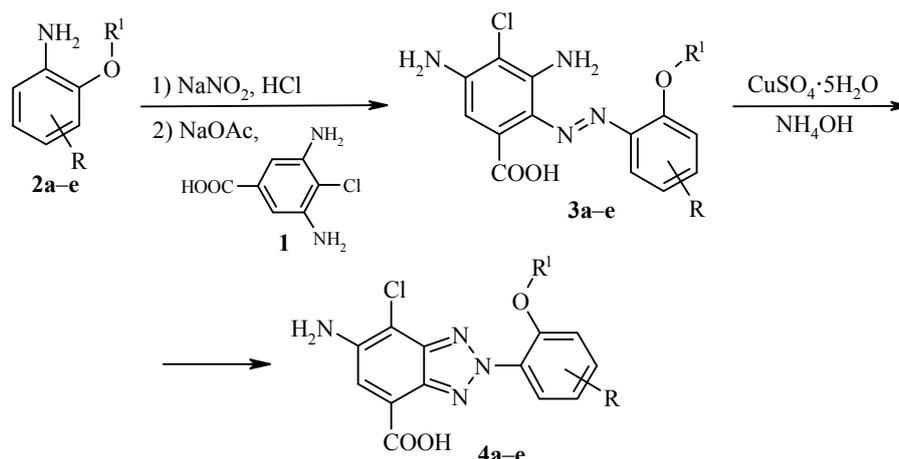
Синтезированы 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновая кислота и её аналоги, содержащие хлор и нитрогруппу в фенильном фрагменте. Изучены особенности протекания реакций восстановления и ацетилирования полученных соединений. Разработаны методы дальнейших химических превращений, которые позволяют получать большое количество производных 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты с целью изучения зависимости их люминесцентных и комплексообразующих свойств от различных функциональных заместителей.

Ключевые слова: 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновая кислота, *N*- и *O*-ацетилирование, восстановительное дехлорирование, окислительная циклизация.

Производные 2-фенил-2*H*-бензотриазола представляют большой практический интерес. В частности, алкилзамещённые 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазола являются эффективными УФ абсорберами и светостабилизаторами полимерных материалов и косметических композиций [1]. Эта их особенность обусловлена, в том числе, существованием внутримолекулярной водородной связи между *o*-гидроксилом фенильного ядра и азольным фрагментом, сила которой в значительной степени влияет на длины волн поглощения и испускания и изменяется при введении различных заместителей [2]. Кроме того, замещённые производные 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазола обладают свойствами лигандов [3]. В подобных соединениях ряда нафто-[1,2-*d*]триазола карбоксильная группа в положении 4 фенильного ядра, образуя дополнительную связь с металлом, увеличивает прочность координационных соединений, что приводит к существенному изменению их электронных спектров поглощения [4].



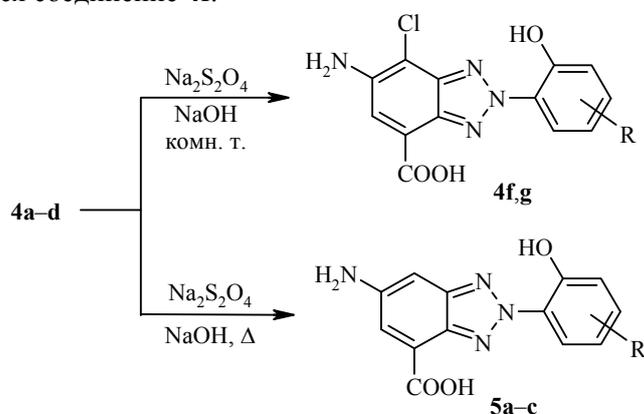
В связи с вышеизложенным представлялось целесообразным разработать метод синтеза новых производных 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты, которые можно получить азосочетанием замещённых *m*-фенилендиамина и *o*-бензохинондиазида с последующей окислительной циклизацией соответствующих азосоединений [5]. При этом в качестве азосоставляющей, содержащей необходимую карбоксильную группу, нами выбрана доступная 3,5-диамино-4-хлорбензойная кислота (1).



a R = R¹ = H; **b** R = 5-NO₂, R¹ = H; **c** R = 4-NO₂, R¹ = H; **d** R = 5-Cl, R¹ = H; **e** R = H, R¹ = Me

Диазотирование производных **2a–e** проводили действием NaNO₂/HCl, полученные диазосоединения сразу сочетали с 3,5-диамино-4-хлорбензойной кислотой (**1**) в присутствии ацетата натрия (табл. 1). Синтезированные азосоединения **3a–e** окисляли аммиаком меди (раствор CuSO₄ в водном NH₃) до 2*H*-бензотриазол-4-карбоновых кислот **4a–e**. Для очистки от соединений меди реакционную смесь обрабатывали раствором Na₂S и NaOH и после отделения осадка подкислением выделяли целевые производные **4a–e**, которые очищали перекристаллизацией.

Дальнейшая модификация включала изучение реакции восстановления синтезированных соединений **4a–d**. Восстановление нитросоединения **4b** осуществляли действием избытка Na₂S₂O₄ в кипящем растворе щёлочи. Данные спектров ЯМР ¹H и ЖХМС выделенного продукта показали, что наряду с восстановлением нитрогруппы в этих условиях протекает также дехлорирование, приводящее к образованию смеси 6-амино-2-(5-амино-2-гидроксифенил)-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (**4f**) и 6-амино-2-(5-амино-2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (**5b**) (табл. 1, 2). При этом получить производное **5b** в чистом виде не удалось, несмотря на попытки изменения условий реакции (продолжительность, количество восстановителя). Проведение реакции при комнатной температуре исключает дехлорирование, и единственным продуктом восстановления является соединение **4f**.



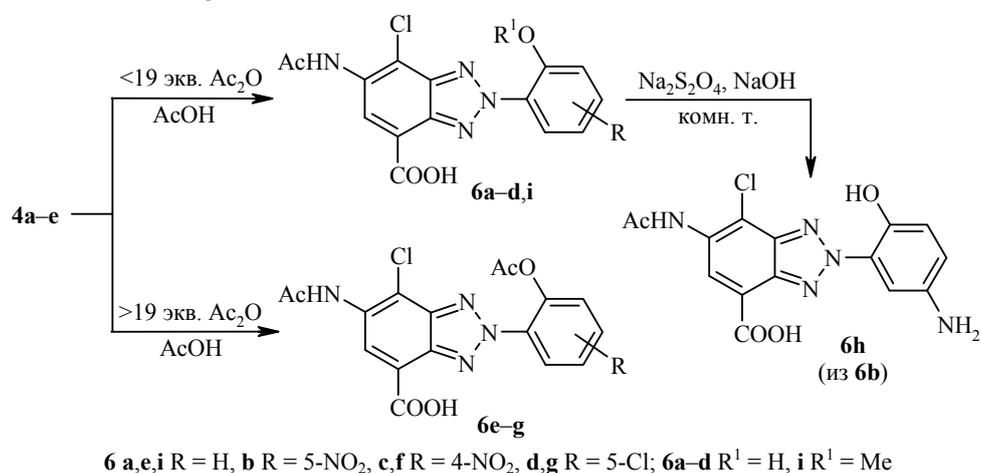
4 f R = 5-NH₂, **g** R = 4-NH₂; **5 a** R = H, **b** R = 5-NH₂, **c** R = 5-Cl

Физико-химические характеристики полученных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	Выход, %
		С	Н	N		
3a	C ₁₃ H ₁₁ ClN ₄ O ₃	<u>51.07</u>	<u>3.59</u>	<u>18.36</u>	215–217 (с разл., EtOH)	85
		50.91	3.62	18.27		
3b	C ₁₃ H ₁₀ ClN ₅ O ₅	<u>44.64</u>	<u>2.91</u>	<u>19.79</u>	218–220 (с разл., EtOH)	93
		44.40	2.87	19.91		
3c	C ₁₃ H ₁₀ ClN ₅ O ₅	<u>44.31</u>	<u>2.83</u>	<u>20.13</u>	250–253 (с разл., EtOH)	94
		44.40	2.87	19.91		
3d	C ₁₃ H ₁₀ Cl ₂ N ₄ O ₃	<u>45.70</u>	<u>2.98</u>	<u>16.45</u>	234–236 (с разл., EtOH)	87
		45.77	2.95	16.42		
3e	C ₁₄ H ₁₃ ClN ₄ O ₃	<u>52.25</u>	<u>4.13</u>	<u>17.35</u>	234–236 (EtOH)	87
		52.43	4.09	17.47		
4a	C ₁₃ H ₉ ClN ₄ O ₃	<u>51.19</u>	<u>3.00</u>	<u>18.51</u>	298–300 (с разл., диоксан)	51
		51.25	2.98	18.39		
4b	C ₁₃ H ₈ ClN ₅ O ₅	<u>44.72</u>	<u>2.30</u>	<u>19.91</u>	>310 (диоксан)	62
		44.65	2.31	20.03		
4c	C ₁₃ H ₈ ClN ₅ O ₅	<u>44.47</u>	<u>2.33</u>	<u>19.95</u>	> 310 (ТГФ)	52
		44.65	2.31	20.03		
4d	C ₁₃ H ₈ Cl ₂ N ₄ O ₃	<u>45.95</u>	<u>2.34</u>	<u>16.60</u>	283–285 (с разл., EtOH)	65
		46.04	2.38	16.52		
4e	C ₁₄ H ₁₁ ClN ₄ O ₃	<u>52.71</u>	<u>3.46</u>	<u>17.63</u>	260–262 (EtOH)	65
		52.76	3.48	17.58		
4f	C ₁₃ H ₁₀ ClN ₅ O ₃	<u>48.78</u>	<u>3.13</u>	<u>21.72</u>	247–249 (с разл., диоксан)	37
		48.84	3.15	21.91		
4g	C ₁₃ H ₁₀ ClN ₅ O ₃	<u>48.91</u>	<u>3.14</u>	<u>21.93</u>	262–264 (с разл., диоксан)	58
		48.84	3.15	21.91		
5a	C ₁₃ H ₁₀ N ₄ O ₃	<u>57.72</u>	<u>3.71</u>	<u>20.82</u>	260–262 (с разл., EtOH)	52
		57.78	3.73	20.73		
5c	C ₁₃ H ₉ ClN ₄ O ₃	<u>51.36</u>	<u>3.01</u>	<u>18.34</u>	286–289 (с разл., EtOH)	55
		51.25	2.98	18.39		
6a	C ₁₅ H ₁₁ ClN ₄ O ₄	<u>51.74</u>	<u>3.17</u>	<u>16.20</u>	>310 (AcOH)	48
		51.96	3.20	16.16		
6b	C ₁₅ H ₁₀ ClN ₅ O ₆	<u>46.12</u>	<u>2.54</u>	<u>17.84</u>	>310 (AcOH)	81
		45.99	2.57	17.88		
6c	C ₁₅ H ₁₀ ClN ₅ O ₆	<u>45.74</u>	<u>2.62</u>	<u>17.98</u>	>310 (AcOH)	54
		45.99	2.57	17.88		
6d	C ₁₅ H ₁₀ Cl ₂ N ₄ O ₄	<u>47.41</u>	<u>2.67</u>	<u>14.62</u>	>310 (AcOH)	21
		47.27	2.64	14.70		
6e	C ₁₇ H ₁₃ ClN ₄ O ₅	<u>52.61</u>	<u>3.40</u>	<u>14.35</u>	232–234 (AcOH)	15
		52.52	3.37	14.41		
6f	C ₁₇ H ₁₂ ClN ₅ O ₇	<u>47.11</u>	<u>2.77</u>	<u>16.22</u>	269–271 (AcOH)	44
		47.07	2.79	16.15		
6g	C ₁₇ H ₁₂ Cl ₂ N ₄ O ₅	<u>48.42</u>	<u>2.89</u>	<u>13.15</u>	276–278 (AcOH)	50
		48.25	2.86	13.24		
6h	C ₁₅ H ₁₂ ClN ₅ O ₄	<u>49.86</u>	<u>3.31</u>	<u>19.41</u>	277–278 (AcOH)	52
		49.80	3.34	19.36		
6i	C ₁₆ H ₁₃ ClN ₄ O ₄	<u>53.39</u>	<u>3.65</u>	<u>15.43</u>	302–304 (AcOH)	60
		53.27	3.63	15.53		
7a	C ₁₄ H ₁₁ ClN ₄ O ₃	<u>52.81</u>	<u>3.45</u>	<u>17.73</u>	233–235 (EtOH)	49
		52.76	3.48	17.58		
7b	C ₁₄ H ₁₀ ClN ₅ O ₅	<u>46.35</u>	<u>2.82</u>	<u>19.34</u>	163–165 (с разл., EtOH)	70
		46.23	2.77	19.25		
7c	C ₁₄ H ₁₀ ClN ₅ O ₅	<u>46.15</u>	<u>2.74</u>	<u>19.34</u>	292–294 (EtOAc)	73
		46.23	2.77	19.25		
7d	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ N ₄ O ₃	<u>47.84</u>	<u>2.88</u>	<u>15.78</u>	244–245 (EtOH)	39
		47.61	2.85	15.86		
7e	C ₁₄ H ₁₂ ClN ₅ O ₃	<u>50.35</u>	<u>3.61</u>	<u>20.91</u>	257–260 (EtOAc)	46
		50.39	3.62	20.98		
8	C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O ₃	<u>59.10</u>	<u>4.23</u>	<u>19.66</u>	236–238 (EtOAc)	53
		59.15	4.25	19.71		

В аналогичных условиях при комнатной температуре из нитросоединения **4c** синтезирован амин **4g**. Восстановление производного **4c** кипячением реакционной смеси в присутствии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ привело к образованию неразделимой смеси амина **4g** и продукта дехлорирования, как и в случае производного **4b**. Целенаправленное восстановительное дехлорирование удалось осуществить на примере *2H*-бензотриазолов **4a,d**. Полученные соединения **5a,c** были выделены и спектрально охарактеризованы, при этом было установлено, что замена хлора на атом водорода в дихлорзамещённом соединении **4d** происходит только в бензотриазольном цикле.

Ацетилирование соединений **4a–d**, содержащих свободные амино- и гидроксигруппы, проводили уксусным ангидридом в уксусной кислоте при кипячении. С помощью электронных, ИК и ЯМР ^1H спектров было обнаружено, что для соединений данного ряда возможно как *N*- так и *O*-ацетилирование, при этом первое протекает достаточно легко, а получение диацетилированного продукта требует присутствия по крайней мере 19-кратного избытка уксусного ангидрида. С учётом этих особенностей были синтезированы соединения **6a–g**.

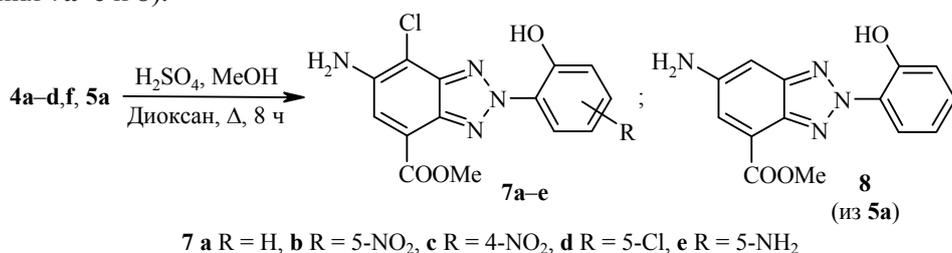


Из соединения **4b** при 19-кратном избытке уксусного ангидрида образуется только продукт *N*-ацетилирования **6b**, что обусловлено значительным снижением нуклеофильной способности гидроксигруппы в связи с наличием в *n*-положении фенильного радикала нитрогруппы. Данные ИК и ЯМР ^1H спектров (табл. 2) полностью соответствуют структурам представленных соединений. Так, в спектрах ЯМР ^1H диацетилированных соединений **6e–g** в сильном поле наблюдаются два синглета, соответствующие протонам ацетильных групп, в то время как в спектрах соединений **6a–d** присутствует только один синглет. В ИК спектрах диацетилированных производных наблюдается полоса валентных колебаний связи C=O сложноэфирной группы в области 1780 см^{-1} . Ацетилирование гидроксигруппы в молекуле соединения **6a** (переход к соединению **6e**) сопровождается гипсохромным смещением максимума длинноволновой полосы на 25 нм в их электронных спектрах поглощения, что является следствием исчезновения внутримолекулярной водородной связи.

Нитросоединение **6b**, содержащее в положении 6 ацетиламиногруппу, восстанавливали без нагревания по методике синтеза соединения **4f**, получая

6-ацетиламино-2-(2-гидрокси-5-аминофенил)-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновую кислоту (**6h**). В ходе этой реакции в молекуле сохраняется атом хлора и ацетильная функция.

Для дальнейшей оценки влияния гидроксильной и карбоксильной групп на селективность комплексообразования и на спектральные различия исходного лиганда и комплексов были также синтезированы производные 2*H*-бензотриазола, содержащие 2-метоксигруппу в фенильном ядре (соединения **4e** и **6i**) и 4-метоксикарбонильную группу в бензотриазольном фрагменте (соединения **7a–e** и **8**).



Таким образом, с помощью разработанных методик селективных реакций восстановления, ацелирования и восстановительного дехлорирования синтезирован ряд новых замещённых производных 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Specord M80 в вазелиновом масле. Электронные спектры поглощения записаны на спектрофотометре Specord M400 в этаноле. Спектры ЯМР ¹H зарегистрированы на приборе Bruker AM-300 (300 МГц) в ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт ТМС. Спектры ЖХМС записаны на спектрометре Surveyor MSQ, колонка Phenomenex Onyx Monolithic C18 25 × 4.6 мм, элюент 0.1% HCOOH–MeCN, скорость потока 1.5 мл/мин, метод ионизации АРСІ. Элементный анализ выполнен на приборе vario MICRO cube. Температуры плавления определены на приборе ПТП-М. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществляли с помощью ТСХ на пластинах Sorbfil (силикагель СТХ-1А, УФ-254).

3,5-Диамино-4-хлорбензойная кислота (1). К раствору 29.12 г (0.12 моль) изобутилового эфира 3,5-диамино-4-хлорбензойной кислоты в 100 мл EtOH при кипении добавляют по каплям раствор 13.20 г (0.33 моль) NaOH в 90 мл H₂O. Полученную смесь выдерживают в течение 1 ч, затем охлаждают и подкисляют конц. HCl до pH 7. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат при 50 °С. Выход 20.38 г (91%). Твёрдое вещество розового цвета. Т. пл. >300 °С. ИК спектр: ν , см⁻¹: 3375, 3300 (NH₂), 1695 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 6.67 (2H, с, H-2,6); 4.42 (4H, уш. с, 2NH₂). Найдено, %: С 45.14; Н 3.75; N 15.07. C₇H₇ClN₂O₂. Вычислено, %: С 45.06; Н 3.78; N 15.01.

3,5-Диамино-2-[(2-гидроксифенил)дiazенил]-4-хлорбензойная кислота (3a). Раствор 4.47 г (29 ммоль) *o*-аминофенола (**2a**) в 83.0 мл H₂O и 7.3 мл конц. HCl диазотируют раствором 2.07 г (30 ммоль) NaNO₂ в 5.0 мл H₂O в течение 1 ч 15 мин при температуре не выше 10 °С, завершение реакции определяют с помощью иодкрахмальной бумаги. Полученный раствор соли диазония прибавляют в течение 15 мин к раствору 5.41 г (29 ммоль) 3,5-диамино-4-хлорбензойной кислоты (**1**) в 200 мл EtOH и 155 мл H₂O, после чего прибавляют концентрированный раствор NaOAc до pH 6. Реакционную смесь перемешивают в течение 3.5 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат при 50 °С. Получают твёрдое вещество красного цвета.

Спектральные характеристики синтезированных соединений

Соединение	УФ спектр, $\lambda_{\text{погл. нм}}$ ($\epsilon, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)	ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$	Спектр ЯМР ^1H , $\delta, \text{м. д.}$ ($J, \text{Гц}$)
1	2	3	4
3a	460 (19370)	3425, 3350 (NH ₂), 1700 (C=O)	6.67 (1H, с, H-5); 6.91–6.96 (2H, м, H-3',5'); 7.20 (1H, д, т, $^3J = 7.3, ^4J = 1.5, \text{H-4}'$); 7.58 (1H, д, д, $^3J = 7.3, ^4J = 1.5, \text{H-6}'$); 8.05 (2H, уш. с, 5-NH ₂); 11.00 (1H, уш. с, OH)
3b	467 (23290)	3475, 3465, 3400 (NH ₂), 1705 (C=O), 1505, 1320 (NO ₂)	6.61–6.65 (3H, м, H-5, 3-NH ₂); 7.12 (1H, д, $J = 8.8, \text{H-3}'$); 8.06 (1H, д, д, $^3J = 8.8, ^4J = 2.2, \text{H-4}'$); 8.22 (2H, уш. с, 5-NH ₂); 8.42 (1H, д, $J = 2.2, \text{H-6}'$); 12.00 (2H, уш. с, OH, COOH)
3c	505 (31080)	3465, 3455, 3390 (NH ₂), 1710 (C=O), 1530, 1350 (NO ₂)	6.66 (1H, с, H-5); 6.75 (2H, с, 3-NH ₂); 7.67 (1H, д, д, $^3J = 8.2, ^4J = 1.5, \text{H-5}'$); 7.74–7.77 (2H, м, H-3',6'); 8.41 (2H, уш. с, 5-NH ₂); 11.80 (1H, уш. с, OH)
3d	470 (23890)	3475, 3400 (NH ₂), 1705 (C=O)	6.55–6.57 (3H, м, H-5, 3-NH ₂); 6.97 (1H, д, $J = 8.8, \text{H-3}'$); 7.20 (1H, д, д, $^3J = 8.8, ^4J = 2.0, \text{H-4}'$); 7.57 (1H, д, $J = 2.0, \text{H-6}'$); 7.90 (1H, с, H-5); 8.13 (2H, уш. с, 5-NH ₂); 11.75 (1H, уш. с, OH)
3e	470 (23680)	3390, 3320 (NH ₂), 1695 (C=O)	3.92 (3H, с, OCH ₃); 6.45 (2H, с, 3-NH ₂); 6.54 (1H, с, H-5); 7.01 (1H, д, т, $^3J = 7.3, ^4J = 1.5, \text{H-5}'$); 7.19 (1H, д, д, $^3J = 7.3, ^4J = 1.5, \text{H-3}'$); 7.34 (1H, д, т, $^3J = 7.3, ^4J = 1.5, \text{H-4}'$); 7.45 (1H, д, д, $^3J = 7.3, ^4J = 1.5, \text{H-6}'$); 8.20 (2H, уш. с, 5-NH ₂)
4a	390 (12640)	3465, 3390 (NH ₂), 1700 (C=O)	6.03 (2H, с, NH ₂); 7.05 (1H, д, т, $^3J = 7.4, ^4J = 1.5, \text{H-5}'$); 7.16 (1H, д, д, $^3J = 7.4, ^4J = 1.5, \text{H-3}'$); 7.39 (1H, д, т, $^3J = 7.4, ^4J = 1.5, \text{H-4}'$); 7.82 (1H, с, H-5); 7.95 (1H, д, д, $^3J = 7.4, ^4J = 1.5, \text{H-6}'$)
4b	400 (13170)	3475, 3400 (NH ₂), 1695 (C=O), 1560, 1350 (NO ₂)	6.13 (2H, с, NH ₂); 7.33 (1H, д, $J = 7.3, \text{H-3}'$); 7.92 (1H, с, H-5); 8.26 (1H, д, д, $^3J = 7.3, ^4J = 1.5, \text{H-4}'$); 8.74 (1H, д, $J = 1.5, \text{H-6}'$); 12.20 (1H, уш. с, COOH)
4c	420 (13820)	3455, 3380 (NH ₂), 1705 (C=O), 1530, 1350 (NO ₂)	6.23 (2H, с, NH ₂); 7.89–7.95 (3H, м, H-5,3',5'); 8.17 (1H, д, $J = 8.6, \text{H-6}'$); 11.55 (1H, уш. с, OH); 13.20 (1H, уш. с, COOH)
4d	398 (11230)	3460, 3390 (NH ₂), 1700 (C=O)	6.21 (2H, с, NH ₂); 7.18 (1H, д, $J = 8.8, \text{H-3}'$); 7.48 (1H, д, д, $^3J = 8.8, ^4J = 2.2, \text{H-4}'$); 7.87 (1H, д, $J = 2.2, \text{H-6}'$); 7.90 (1H, с, H-5); 10.92 (1H, уш. с, OH)
4e	365 (7570)	3420, 3355 (NH ₂), 1690 (C=O)	3.80 (3H, с, OCH ₃); 5.92 (2H, с, NH ₂); 7.14 (1H, д, т, $^3J = 7.3, ^4J = 1.5, \text{H-5}'$); 7.31 (1H, д, д, $^3J = 7.3, ^4J = 1.5, \text{H-3}'$); 7.56–7.60 (2H, м, H-4',6'); 7.78 (1H, с, H-5); 12.50 (1H, уш. с, COOH)
4f	410 (11850)	3415, 3340 (NH ₂), 1700 (C=O)	6.15 (2H, с, 6-NH ₂); 6.79 (1H, д, д, $^3J = 7.3, ^4J = 1.5, \text{H-4}'$); 6.94 (1H, д, $J = 7.3, \text{H-3}'$); 7.44 (1H, д, $J = 1.5, \text{H-6}'$); 7.89 (1H, с, H-5); 10.28 (1H, с, OH)
4g	405 (13110)	3440, 3430, 3365 (NH ₂), 1705 (C=O)	5.60 (2H, уш. с, 4'-NH ₂); 5.98 (2H, с, 6-NH ₂); 6.25–6.28 (2H, м, H-3',5'); 7.64 (1H, д, $J = 8.1, \text{H-6}'$); 7.81 (1H, с, H-5); 10.70 (1H, уш. с, OH)
5a	385 (9750)	3475, 3400 (NH ₂), 1700 (C=O)	5.85 (2H, уш. с, NH ₂); 6.94 (1H, д, $J = 1.5, \text{H-7}$); 7.00 (1H, д, т, $^3J = 7.3, ^4J = 1.5, \text{H-5}'$); 7.20 (1H, д, д, $^3J = 7.3, ^4J = 1.5, \text{H-3}'$); 7.34 (1H, д, т, $^3J = 7.3, ^4J = 1.5, \text{H-4}'$); 7.71 (1H, д, $J = 1.5, \text{H-5}$); 7.93 (1H, д, д, $^3J = 7.3, ^4J = 1.5, \text{H-6}'$); 12.00 (1H, уш. с, COOH)
5c	385 (9610)	3475, 3400 (NH ₂), 1705 (C=O)	6.21 (2H, с, NH ₂); 6.94 (1H, д, $J = 1.5, \text{H-7}$); 7.22 (1H, д, $J = 7.3, \text{H-3}'$); 7.33 (1H, д, д, $^3J = 7.3, ^4J = 1.5, \text{H-4}'$); 7.68 (1H, д, $J = 1.5, \text{H-5}$); 7.91 (1H, д, $J = 1.5, \text{H-6}'$)

1	2	3	4
6a	350 (15600)	3295 (N-H), 1690 (C=O)	2.18 (3H, c, CH ₃); 7.07 (1H, д. т, ³ J = 7.3, ⁴ J = 1.5, H-5'); 7.18 (1H, д. д, ³ J = 7.3, ⁴ J = 1.5, H-3'); 7.47 (1H, д. т, ³ J = 7.3, ⁴ J = 1.5, H-4'); 7.79 (1H, д. д, ³ J = 7.3, ⁴ J = 1.5, H-6'); 8.44 (1H, c, H-5); 10.01 (1H, c, NH); 10.59 (1H, c, OH)
6b	345 (15470)	3390 (N-H), 1710, 1695 (C=O), 1560, 1350 (NO ₂)	2.19 (3H, c, CH ₃); 7.36 (1H, д, J = 8.1, H-3'); 8.33 (1H, д. д, ³ J = 8.1, ⁴ J = 2.2, H-4'); 8.48 (1H, c, H-5); 8.64 (1H, д, J = 2.2, H-6'); 9.99 (1H, c, NH); 12.15 (1H, уш. c, COOH)
6c	370 (19250)	3350 (N-H), 1715, 1700 (C=O), 1530, 1350 (NO ₂)	2.20 (3H, c, CH ₃); 7.90 (1H, д. д, ³ J = 8.8, ⁴ J = 2.2, H-5'); 7.97 (1H, д, ⁴ J = 2.2, H-3'); 8.13 (1H, д, ³ J = 8.8, H-6'); 8.50 (1H, c, H-5); 9.85 (1H, c, NH); 11.45 (2H, уш. c, OH, COOH)
6d	360 (16220)	3370 (N-H), 1715, 1700 (C=O)	2.18 (3H, c, CH ₃); 7.20 (1H, д, J = 8.8, H-3'); 7.53 (1H, д. д, ³ J = 8.8, ⁴ J = 2.2, H-4'); 7.85 (1H, д, J = 2.2, H-6'); 8.44 (1H, c, H-5); 10.01 (1H, c, NH); 10.79 (1H, уш. c, OH); 13.10 (1H, уш. c, COOH)
6e	320 (18620)	3310 (N-H), 1775, 1695 (C=O)	2.18 (3H, c, NCOCH ₃); 2.30 (3H, c, OCOCH ₃); 7.47-7.68 (3H, м, H-3',4',5'); 8.20 (1H, д. д, ³ J = 7.3, ⁴ J = 1.5, H-6'); 8.45 (1H, c, H-5); 10.08 (1H, c, NH); 13.30 (1H, уш. c, COOH)
6f	335 (21150)	3360 (N-H), 1775, 1715, 1695 (C=O), 1530, 1350 (NO ₂)	2.19 (3H, c, NCOCH ₃); 2.39 (3H, c, OCOCH ₃); 8.42-8.56 (4H, м, H-5,3',5',6'); 10.08 (1H, c, NH); 12.70 (1H, уш. c, COOH)
6g	320 (14360)	3380 (N-H), 1780, 1710, 1695 (C=O)	2.18 (3H, c, NCOCH ₃); 2.31 (3H, c, OCOCH ₃); 7.53 (1H, д, J = 8.8, H-3'); 7.74 (1H, д. д, ³ J = 8.8, ⁴ J = 2.2, H-4'); 8.24 (1H, д, J = 2.2, H-6'); 8.46 (1H, c, H-5); 10.01 (1H, c, NH); 11.60 (1H, уш. c, COOH)
6h	398 (6160)	3415, 3340 (NH ₂), 3325 (N-H), 1710, 1700 (C=O)	2.18 (3H, c, CH ₃); 6.83 (1H, д. д, ³ J = 8.1, ⁴ J = 2.2, H-4'); 6.96 (1H, д, J = 8.1, H-3'); 7.32 (1H, д, J = 2.2, H-6'); 8.43 (1H, c, H-5); 10.00 (1H, c, 6-NH); 10.04 (1H, c, OH)
6i	310 (14200)	3290 (N-H), 1690, 1670 (C=O)	2.17 (3H, c, COCH ₃); 3.81 (3H, c, 2'-OCH ₃); 7.19 (1H, д. т, ³ J = 7.3, ⁴ J = 1.5, H-5'); 7.37 (1H, д. д, ³ J = 7.3, ⁴ J = 1.5, H-3'); 7.64-7.68 (2H, м, H-4',6'); 8.40 (1H, c, H-5); 10.01 (1H, c, NH); 12.85 (1H, уш. c, COOH)
7a	400 (13600)	3475, 3400 (NH ₂), 1710 (C=O)	3.93 (3H, c, CH ₃); 6.15 (2H, уш. c, NH ₂); 7.05 (1H, д. т, ³ J = 7.3, ⁴ J = 1.5, H-4'); 7.16 (1H, д. д, ³ J = 7.3, ⁴ J = 1.5, H-3'); 7.42 (1H, д. т, ³ J = 7.3, ⁴ J = 1.5, H-5'); 7.80 (1H, c, H-5); 7.93 (1H, д. д, ³ J = 7.3, ⁴ J = 1.5, H-6'); 10.68 (1H, c, OH)
7b	403 (7930)	3475, 3400 (NH ₂), 1720 (C=O), 1560, 1350 (NO ₂)	3.95 (3H, c, CH ₃); 7.33 (1H, д, J = 7.3, H-3'); 7.94 (1H, c, H-5); 8.28 (1H, д. д, ³ J = 7.3, ⁴ J = 1.5, H-4'); 8.67 (1H, д, J = 1.5, H-6')
7c	420 (14830)	3460, 3390 (NH ₂), 1715 (C=O), 1530, 1350 (NO ₂)	3.93 (3H, c, CH ₃); 6.27 (2H, c, NH ₂); 7.87-7.95 (3H, м, H-5,3',5'); 8.11 (1H, д, J = 8.0, H-6'); 11.47 (1H, c, OH)
7d	405 (14260)	3450, 3375 (NH ₂), 1710 (C=O)	3.93 (3H, c, CH ₃); 6.20 (2H, c, NH ₂); 7.17 (1H, д, J = 7.3, H-3'); 7.47 (1H, д. д, ³ J = 7.3, ⁴ J = 1.5, H-4'); 7.86 (1H, c, H-5); 7.93 (1H, д, J = 1.5, H-6'); 10.84 (1H, c, OH)
7e	412 (12120)	3425, 3350 (NH ₂), 1715 (C=O)	3.94 (3H, c, CH ₃); 5.05 (2H, уш. c, 5'-NH ₂); 6.21 (2H, c, 6-NH ₂); 6.68 (1H, д. д, ³ J = 7.3, ⁴ J = 1.5, H-4'); 6.88 (1H, д, J = 7.3, H-3'); 7.29 (1H, c, H-5); 7.93 (1H, д, J = 1.5, H-6'); 10.01 (1H, c, OH)
8	400 (12600)	3475, 3400 (NH ₂), 1710 (C=O)	3.94 (3H, c, CH ₃); 5.85 (2H, уш. c, NH ₂); 7.04-7.08 (2H, м, H-7,5'); 7.15 (1H, д. д, ³ J = 7.3, ⁴ J = 2.2, H-3'); 7.38 (1H, д. т, ³ J = 7.3, ⁴ J = 2.2, H-4'); 7.78 (1H, д, J = 2.2, H-5); 8.00 (1H, д. д, ³ J = 7.3, ⁴ J = 1.5, H-6'); 11.03 (1H, c, OH)

Аналогично получают **3,5-диамино-2-(2-гидрокси-5-нитрофенилазо)-4-хлорбензойную кислоту (3b)**, **3,5-диамино-2-(2-гидрокси-4-нитрофенилазо)-4-хлорбензойную кислоту (3c)**, **3,5-диамино-2-(2-гидрокси-5-хлорфенилазо)-4-хлорбензойную кислоту (3d)**, **3,5-диамино-2-(2-метоксифенилазо)-4-хлорбензойную кислоту (3e)**. Все азосоединения представляют собой твёрдые вещества красного цвета.

6-Амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота (4a). К раствору 7.36 г (24 ммоль) азосоединения **3a** в смеси 50 мл 2-PrOH и 150 мл 25% водного NH₃ при кипении добавляют по каплям раствор аммиака меди, полученный из 20.97 г (84 ммоль) CuSO₄·5H₂O, 75 мл 25% водного NH₃ и 35 мл H₂O. Реакционную смесь перемешивают в течение 10 ч, затем охлаждают и подкисляют 10% HCl до pH 6. Выпавший осадок отфильтровывают, суспендируют в растворе 25.20 г (63 ммоль) NaOH и 8.64 г (36 ммоль) Na₂S·9H₂O в 900 мл H₂O и перемешивают в течение 1 ч при температуре 90 °С. Смесь фильтруют, фильтрат охлаждают и подкисляют 10% HCl до pH 5.5. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат при 50 °С. После перекристаллизации из диоксана получают продукт в виде твёрдого вещества жёлтого цвета.

Аналогично получают **6-амино-2-(2-гидрокси-5-нитрофенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновую кислоту (4b)** (время выдержки 20 ч), **6-амино-2-(2-гидрокси-4-нитрофенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновую кислоту (4c)** (время выдержки 30 ч, для очистки от ионов меди применяют раствор NaOH), **6-амино-2-(2-гидрокси-5-хлорфенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновую кислоту (4d)** (время выдержки 3 ч), **6-амино-2-(2-метоксифенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновую кислоту (4e)** (время выдержки 5 ч). Полученные производные представляют собой твёрдые вещества жёлтого (соединения **4b,e**), оранжевого (**4c**) или бежевого (**4d**) цвета.

6-Амино-2-(5-амино-2-гидроксифенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота (4f). К раствору 1.05 г (3 ммоль) соединения **4b** и 3.00 г (75 ммоль) NaOH в 50 мл H₂O добавляют по каплям раствор 7.83 г (45 ммоль) Na₂S₂O₄ в 30 мл H₂O. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 4.5 ч, затем подкисляют 10% HCl до pH 6. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат при 50 °С. После экстракции ацетоном в аппарате Сокслета органический слой упаривают и получают твёрдое вещество жёлтого цвета.

Аналогично при комнатной температуре получают **6-амино-2-(4-амино-2-гидроксифенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновую кислоту (4g)** (из соединения **4c**) и кислоту **6h** (из соединения **6b**). При кипячении реакционной смеси в течение 4.5 ч получают **6-амино-2-(2-гидроксифенил)-2H-бензотриазол-4-карбоновую кислоту (5a)** (из соединения **4a**) и **6-амино-2-(2-гидрокси-5-хлорфенил)-2H-бензотриазол-4-карбоновую кислоту (5c)** (из соединения **4d**). Все соединения представляют собой твёрдые вещества жёлтого цвета.

При кипячении реакционной смеси из соединения **4b** была получена смесь соединения **4f** и **6-амино-2-(5-амино-2-гидроксифенил)-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (5b)**. Т. пл. 250–290 °С (с разл.). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц) (соотношение **4f** : **5b** – 1 : 2): 5.74 (1.33H, уш. с, NH₂ (**5b**)); 6.05 (0.66H, с, NH₂ (**4f**)); 6.77–6.84 (1H, м, H-4' (**4f** + **5b**)); 6.92–6.97 (1.66H, м, H-3' (**4f** + **5b**), H-7 (**5b**)); 7.43–7.46 (1H, м, H-6' (**4f** + **5b**)); 7.72 (0.66H, д, *J* = 1.6, H-5 (**5b**)); 7.89 (0.33H, с, H-5 (**4f**)); 10.32 (0.33H, с, OH (**4f**)); 10.60 (0.66H, с, OH (**5b**)). Хромато-масс-спектр, *m/z* (τ, мин): 286 [M+H]⁺ (1.40) (**5b**), 320 [M+H]⁺ (1.51) (**4f**).

6-Ацетиламино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота (6a). К суспензии 1.52 г (5 ммоль) бензотриазола **4a** в 100 мл ледяной AcOH добавляют по каплям 1.9 мл (20 ммоль, 4 экв.) Ac₂O. Реакционную смесь кипятят в течение 7.5 ч, разбавляют 100 мл холодной воды и перемешивают в течение 20 мин. Выпавший осадок отфильтровывают и сушат при пониженном давлении. После перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты получают твёрдое вещество желтоватого цвета.

Аналогично при использовании 8 экв. As_2O из соединений **4c,d** получают **6-ацетиламино-2-(2-гидрокси-4-нитрофенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновую кислоту (6c)** и **6-ацетиламино-2-(2-гидрокси-5-хлорфенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновую кислоту (6d)**. При использовании 19 экв. As_2O из соединений **4b,e** получают **6-ацетиламино-2-(2-гидрокси-5-нитрофенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновую кислоту (6b)** и **6-ацетиламино-2-(2-метоксифенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновую кислоту (6i)**. Из соединения **4a** при использовании 19 экв. As_2O получают диацетильный продукт **2-(2-ацетоксифенил)-6-ацетиламино-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновую кислоту (6e)**. Из соединений **4c,d** при использовании 50 экв. As_2O получают **2-(2-ацетокси-4-нитрофенил)-6-ацетиламино-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновую кислоту (6f)** и **6-ацетиламино-2-(2-ацетокси-5-хлорфенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновую кислоту (6g)**. **2-(5-Амино-2-гидроксифенил)-6-ацетиламино-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновую кислоту (6h)** получают обработкой нитропроизводного **6b** NaOH и $Na_2S_2O_4$ при комнатной температуре по методике получения соединения **4f**. Все ацетильные производные представляют собой твёрдые вещества бежевого (соединения **6a,d-i**) или желтоватого (соединения **6b,c**) цвета.

Метилловый эфир 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (7a). К суспензии 0.91 г (3 ммоль) кислоты **4a** в 30 мл диоксана и 25 мл MeOH добавляют по каплям 1 мл 96% H_2SO_4 . Реакционную смесь кипятят в течение 8 ч, затем охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают и сушат при пониженном давлении. После перекристаллизации из EtOH получают твёрдое вещество зеленовато-жёлтого цвета.

Аналогично получают метилловый эфир **6-амино-2-(2-гидрокси-5-нитрофенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (7b)**, метилловый эфир **6-амино-2-(2-гидрокси-4-нитрофенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (7c)**, метилловый эфир **6-амино-2-(2-гидрокси-5-хлорфенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (7d)**, метилловый эфир **6-амино-2-(2-гидроксифенил)-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (8)**. Все эфиры представляют собой твёрдые вещества жёлтого цвета

Синтез метилового эфира **6-амино-2-(5-амино-2-гидроксифенил)-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (7e)** проводят аналогичным образом, после чего к полученной суспензии добавляют по каплям 25% водный NH_3 до pH 7, осадок отфильтровывают и сушат в вакууме. Получают твёрдое вещество оранжевого цвета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. G. Woessner, G. Goeller, J. Rieker, H. Hoier, J. J. Stezowski, E. Daltrozzo, M. Neurieter, H. E. A. Kramer, *J. Phys. Chem. B*, **89**, 3629 (1985).
2. Б. М. Красовицкий, Б. М. Болотин, *Органические люминофоры*, Химия, Москва, 1984, с. 100.
3. T. Carofiglio, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Polyhedron*, **15**, 4435 (1996).
4. E. Steiner, G. Schetty, *Helv. Chim. Acta*, **52**, 380 (1969).
5. M. P. Schmidt, A. Hagenböcker, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A/B*, **54**, 2191 (1921).

Российский химико-технологический университет
им. Д. И. Менделеева,
Миусская пл., 9, Москва 125047, Россия
e-mail: vasin2258@yandex.ru

Поступило 14.10.2011