

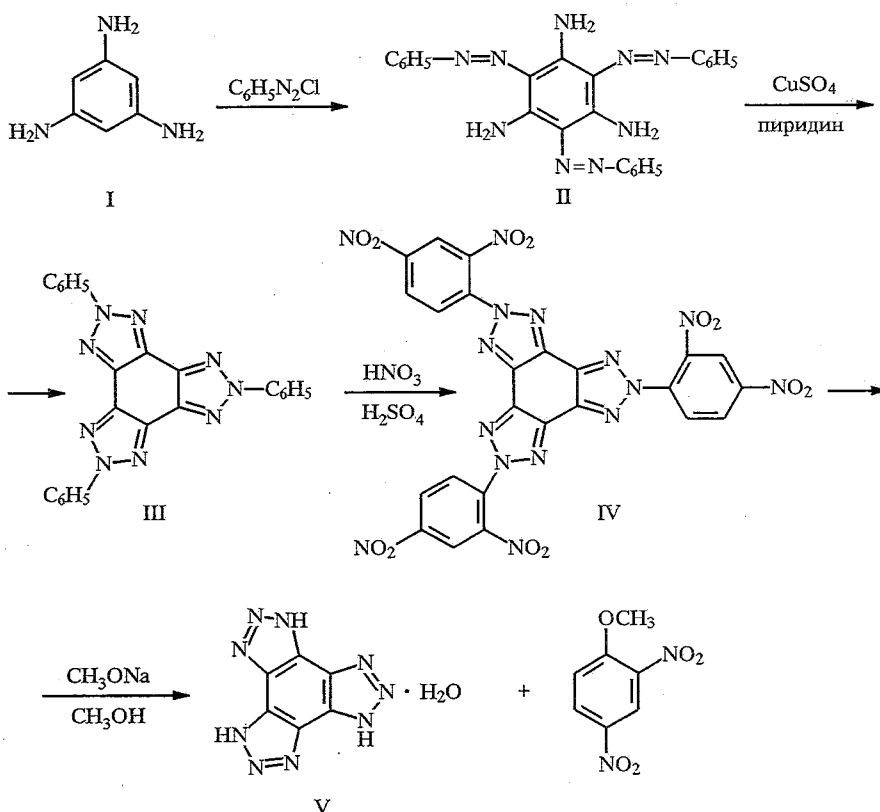
В. А. Самсонов, Л. Б. Володарский, В. Л. Королев,
Г. Х. Хисамутдинов

СИНТЕЗ БЕНЗОТРИСТРИАЗОЛА,
4-НИТРОБЕНЗО[1,2-*d* : 3,4-*d'*]БИСТРИАЗОЛА
И 4,4'-ДИКАРБОКСИ-5,5'-БИС-1Н-1,2,3-ТРИАЗОЛА

При обработке 2,5,8-три(2,4-динитрофенил)бензотристриазола, 2,7-ди(2,4-динитрофенил)-4-нитробензо[1,2-*d* : 3,4-*d'*]бистриазола и 4,4'-дикарбокси-5,5'-бис[2-(2,4-динитрофенил)-2Н-1,2,3-триазола] метилатом натрия в метаноле наблюдается отщепление 2,4-динитрофенильных группировок в виде 2,4-динитроанизола и образование с хорошим выходом бензотристриазола, 4-нитробензо[1,2-*d* : 3,4-*d'*]бистриазола и 4,4'-дикарбокси-5,5'-бис-1Н-1,2,3-триазола соответственно.

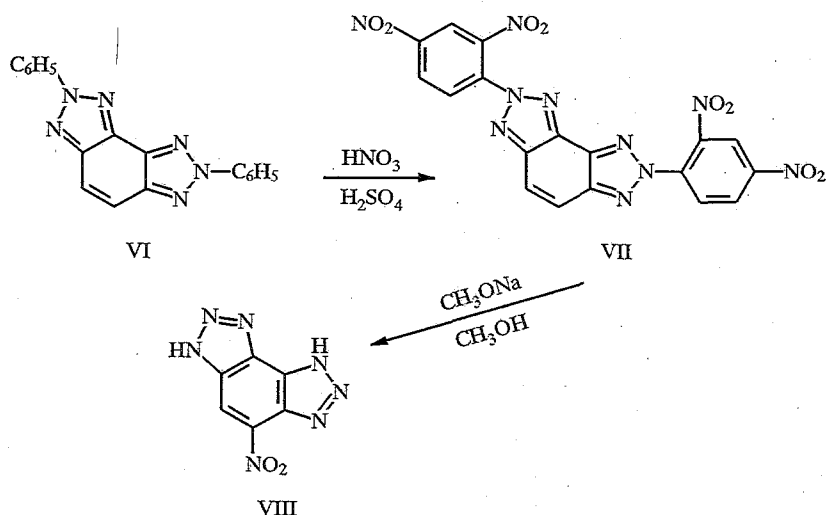
Известные методы синтеза бензотристриазола сложны, и до настоящего времени это соединение является малодоступным [1, 2]. Нами разработан простой способ получения бензотристриазола, позволяющий получать это соединение с высоким выходом.

Азосочетание триаминобензола (I) с солью фенилдиазония (из анилина и нитрита натрия в соляной кислоте) дает 1,3,5-триамино-2,4,6-трифенилазобензол (II), окисление которого приводит к 2,5,8-трифенилбензотристриазолу (III) [1]. Нитрование соединения III дымящей азотной кислотой (мол. масса 1,5) в концентрированной серной кислоте при температуре 40...60 °С дает 2,5,8-три(2,4-динитрофенил)бензотристриазол

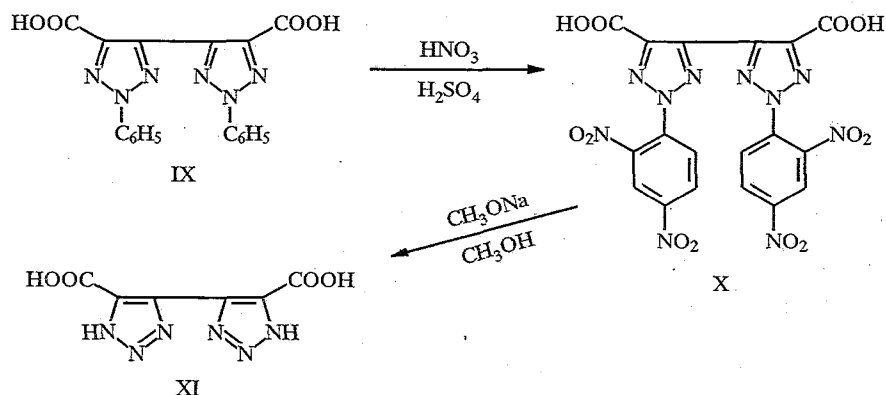


(IV). В более жестких условиях можно ввести в молекулу более шести нитрогрупп [3]. Известно, что нитрофенильные группировки в производных 2Н-бензотриазола легко отщепляются под воздействием нуклеофильных реагентов [4, 5, 6]. При обработке соединения IV метилатом натрия в метаноле мы действительно наблюдали отщепление динитрофенильных группировок в виде 2,4-динитроанизола и образование с высоким выходом бензотристриазола (V).

Аналогичный прием был использован нами при синтезе 4-нитро-бензо[1,2-*d*:3,4-*d'*]бистриазола (VIII). Нитрование 2,7-дифенилбензо[1,2-*d*:3,4-*d'*]бистриазола (VI), полученного по методике, описанной в работе [7], азотной кислотой в серной кислоте гладко приводит к 2,7-ди(2,4-динитрофенил)-4-нитробензо[1,2-*d*:3,4-*d'*]бистриазолу (VII). Взаимодействие соединения VII с метилатом натрия в метаноле при 25...40 °С дает с высоким выходом бистриазол VIII.



Известно, что 4,4'-дикарбокси-5,5'-бис(2-фенил-2Н-триазол) (IX) легко образуется при окислении соединения VI [8]. Нитрование соединения IX азотной кислотой в серной кислоте приводит к 4,4'-дикарбокси-5,5'-бис[2-(2,4-динитрофенил)-2Н-триазолу] (X), последующая обработка которого метилатом натрия в метаноле дает 4,4'-дикарбокси-5,5'-бис-1Н-1,2,3-триазол (XI).



Таким образом, показано, что, используя свойство динитрофенильных группировок отщепляться при действии нуклеофильных агентов, удастся получать производные 1Н-1,2,3-триазола из 2-фенил-2Н-1,2,3-триазолов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры соединений записаны на приборе UR-20 в КВг (концентрация 0,25%), УФ спектры — на спектрометре Spescord UV-vis в этаноле, спектры ПМР — на приборе Varian A-56-60. Спектры ЯМР ^{13}C сняты на спектрометре Bruker WP-200, масс-спектры — на приборе MS-8200 фирмы Finnigan MAT с ионизирующим напряжением 70 эВ. В масс-спектрах приведены пики M^+ и пики с интенсивностью более 10%. Температуру плавления определяли на микронагревательном столике Кофлера. Элементный анализ соединений выполнен в лаборатории микроанализа Института органической химии СО РАН.

Данные элементного анализа на С, Н, N соответствуют расчетным.

2,5,8-Три(2,4-динитрофенил)бензотристриазол (IV, $\text{C}_{24}\text{H}_9\text{N}_{15}\text{O}_{12}$). К 500 мл конц. серной кислоты прибавляют 30 г (0,07 моль) 3,5,8-трифенилбензотристриазола (III); смесь перемешивают при 50...60 °С до полного растворения осадка. К полученному гомогенному раствору при перемешивании, поддерживая температуру в пределах 40...50 °С, добавляют по каплям 50 мл (2,38 моль) азотной кислоты (мол. масса 1,5). Раствор выдерживают в течение 1 ч при 40 °С, охлаждают и выливают в 2 кг льда. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Получают около 40 г (83%) соединения IV. $T_{\text{пл}} > 360^\circ\text{C}$.

Бензотристриазол (V, $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$). К суспензии 40 г (0,057 моль) соединения IV в 1500 мл метанола при перемешивании прибавляют порциями 34 г (0,63 моль) метилата натрия. Массу перемешивают 1,5 ч при температуре 40 °С. Растворитель отгоняют в вакууме, остаток суспендируют в хлороформе, осадок отфильтровывают, промывают хлороформом, сушат. Растворяют в 300 мл воды, добавляют осветляющий уголь и перемешивают 20 мин. Уголь отфильтровывают, фильтрат подкисляют до pH 3 10% раствором соляной кислоты. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Получают около 8 г (69%) бензотристриазола V. $T_{\text{пл}} 300^\circ\text{C}$ (разл.). По данным [1], $T_{\text{пл}} 300^\circ\text{C}$ (разл.). УФ спектр, λ_{max} (lg ϵ): 222 (4,4), 320 (2,8). Масс-спектр, m/z (%): 201 (100) M^+ ; 173 (40); 90 (40); 77 (20); 63 (20); 52 (20); 44 (20). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{D}_2 + \text{NaOH}$), стандарт ДМСО- D_6 : 136,17 м. д.

2,7-Ди(2,4-динитрофенил)-4-нитробензо[1,2-d : 3,4-d']бистриазол (VI, $\text{C}_{18}\text{H}_3\text{N}_{11}\text{O}_{10}$). К раствору 10 г (0,0318 моль) соединения VI в 100 мл серной кислоты при перемешивании по каплям прибавляют 10 мл (0,24 моль) азотной кислоты (мол. масса 1,5). При этом температура поднимается до 70 °С. Перемешивают 1 ч и выливают в 800 мл ледяной воды. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Получают 17,0 г (99%) соединения VII. $T_{\text{пл}} 234\text{--}236^\circ\text{C}$. ИК спектр: 1350, 1560 cm^{-1} (NO_2). Масс-спектр, m/z (%): 537 (100) M^+ ; 507 (20); 492 (10); 184 (10); 77 (20); 44 (50).

4-Нитробензо[1,2-d : 3,4-d']бистриазол (VIII, $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_7\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). К суспензии 15 г (0,028 моль) соединения VII в 400 мл метанола прибавляют 7,0 г (0,13 моль) метилата натрия; смесь перемешивают 2 ч при 50 °С. Растворитель отгоняют, к остатку приливают 500 мл хлороформа, осадок отфильтровывают. Осадок на фильтре промывают хлороформом, сушат. Растворяют в 200 мл воды и подкисляют до pH 3 10% раствором соляной кислоты. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Получают 4,8 г (77%) бензобистриазола VIII. $T_{\text{пл}}$ — кристаллы чернеют при 250 °С и разлагаются при 302 °С (из 10% азотной кислоты). ИК спектр: 1350, 1560 cm^{-1} (NO_2). УФ спектр: λ_{max} (lg ϵ): 222 (4,3), 330 (3,9). Спектр ПМР (D_2SO_4): 8,25 (1H, с, =CH). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2SO_4): 121,16 (CH); 126,76; 127,48; 133,34; 138,56; 140,23. Масс-спектр, m/z (%): 205 (100) M^+ , 177 (40); 149 (40); 76 (60); 64 (30); 52 (70); 44 (95).

4,4'-Дикарбокси-5,5'-бис[2-(2,4-динитрофенил)]-2Н-1,2,3-триазол (X, $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{N}_{10}\text{O}_{12}$). К раствору 21 г (0,056 моль) соединения IX в 200 мл конц. серной кислоты при перемешивании по каплям прибавляют 15 мл (0,36 моль) азотной кислоты (мол. масса 1,50), поддерживая температуру 40...50 °С. Массу перемешивают при указанной температуре 1 ч, охлаждают и выливают в 800 г толченого льда. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Получают 26,5 г (85%) нитропроизводного X. $T_{\text{пл}} 304\text{--}305^\circ\text{C}$ (разл.). ИК спектр: 1710 cm^{-1} (C=O), 1360, 1550 cm^{-1} (NO_2). УФ спектр, λ_{max} (lg ϵ): 205 (4,7), 305 (4,5).

4,4'-Дикарбокси-5,5'-бис-2Н-1,2,3-триазол (XI, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_6\text{O}_4$). К суспензии 24,5 г (0,044 моль) бистриазола X в 400 мл метанола добавляют 10 г (0,185 моль) метилата натрия и перемешивают смесь при комнатной температуре 2 ч. Осадок отфильтровывают, промывают хлороформом, сушат. Растворяют в 200 мл воды и подкисляют 10% раствором соляной кислоты до pH 3. Осадок отфильтровывают, сушат. Получают 9,5 г (97%) дикислоты XI. $T_{\text{пл}} 156\text{--}157^\circ\text{C}$ (разл.). ИК спектр: 1680 cm^{-1} (C=O). УФ спектр, λ_{max} (lg ϵ): 208 (3,9), 268 (3,8). Масс-спектр, m/z (%): 224 (100) M^+ .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chmatal V., Allan Z. I., Muzik F.* // Coll. — 1959. — Vol. 24. — P. 484.
2. Кондюков И. З., Королев В. Л., Хисамутдинов Г. Х., Абдрахманов И. Ш., Смирнов С. П., Файнзильберг А. А. // V Всесоюз. конф. по химии азотсодержащих гетероциклических соединений: Тез. докл.—Черноголовка, 1991. — Ч. 1. — С. 150.
3. Pat. 164312 Hung / *Kompolthy T., Bencz G., Deres J.* // РЖХ. — 1977. — 11Р322.
4. Берецагин Л. И., Никитин В. М., Мецераков И. И., Гареев Г. А., Кириллова Л. П., Шульгина В. М. // ЖОрХ. — 1989. — Т. 25, № 8. — С. 1744.
5. *Renfrow R. A., Strauss M. J., Cohen Sh., Buncel E.* // Austral. J. Chem. — 1983. — Vol. 36. — P. 1843.
6. *Dust J. M., Buncel E.* // Canad. J. Chem. — 1991. — Vol. 69. — P. 978.
7. *Schmidt M. P., Hagenbocker A.* // Chem. Ber. — 1921. — Bd 54. — S. 2191.
8. *Beretta A.* // Ann. Chim. Applicata. — 1926. — Vol. 16. — P. 129.

Новосибирский институт органической
химии СО РАН, Новосибирск 630090

Поступило в редакцию 23.09.93