

К. И. Кобраков, В. К. Королев, И. И. Рыбина, В. И. Келарев<sup>a</sup>

## ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПИРИДИНЫ

### 7\*. СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ (3,5-ДИХЛОРПИРИД-2-ИЛ)ГИДРАЗИНА

Взаимодействием 2,3,5-трихлорпиридина с гидразингидратом синтезирован (3,5-дихлорпирид-2-ил)гидразин. Реакцией последнего с карбонильными соединениями получены N-(3,5-дихлорпирид-2-ил)гидразоны, а с ангидридами кислот — N'-ацильные производные. На основе некоторых из синтезированных гидразонов получены азокрасители, содержащие 3,5-дихлорпиридильные радикалы.

**Ключевые слова:** азокрасители, гидразоны, пиридилгидразин, 2,3,5-трихлорпиридин.

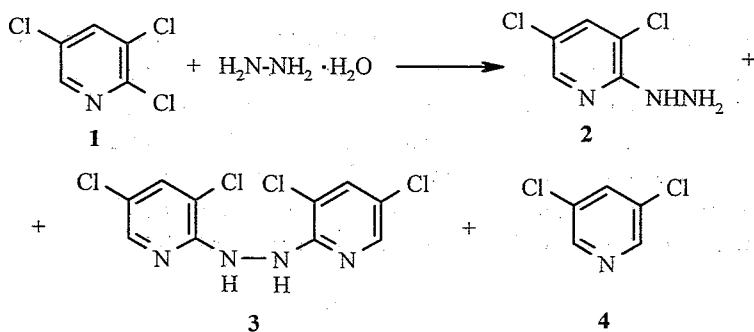
Разработка препаративных методов синтеза 2,3,5-трихлорпиридина (1) внутримолекулярной циклизацией δ-оксонитрилов [2, 3] привела к тому, что соединение стало доступным реагентом для получения разнообразных производных хлорзамещенных пиридинов.

Известно, что 3,5-дихлорпиридильный радикал часто входит в состав органических соединений, проявляющих высокую биологическую активность и являющихся при этом малотоксичными веществами [4]. С целью получения производного 3,5-дихлорпиридина, способного к дальнейшим химическим превращениям, позволяющим ввести 3,5-дихлорпиридильный фрагмент в сложные молекулярные структуры, нами синтезирован (3,5-дихлорпирид-2-ил)гидразин (2) и изучены некоторые его превращения.

Сведения о получении и свойствах гидразина 2 крайне ограничены. Так, согласно патентным данным [5, 6], он может быть синтезирован с выходом до 70% гидразинолизом пиридина 1 в диоксане. В плане химических превращений гидразина 2 имеются лишь патентные сообщения о синтезе на его основе производных пиразола, рекомендуемых в качестве гербицидов [5–9].

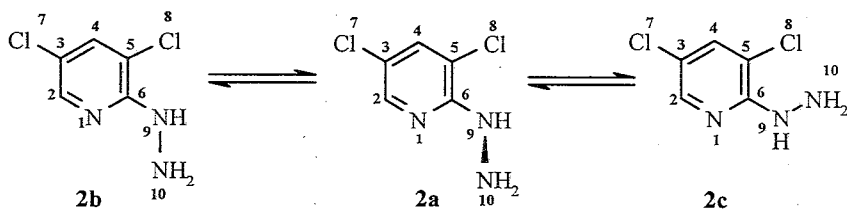
Мы установили, что 2,3,5-трихлорпиридин 1 в реакции с гидразингидратом менее реакционноспособен по сравнению с пентахлорпиридином или тетрахлорникотинонитрилом [10]. Кипячение пиридина 1 с избытком гидразингидрата в метаноле в течение 70 ч не привело к образованию целевого соединения. При нагревании (80–120 °С) пиридина 1 с избытком гидразингидрата в присутствии КОН в ДМСО за 4–5 ч выход гидразина 2 не превышал 10–15%; в кипящем ДМСО происходит сильное осмоление реакционной смеси, из которой удалось выделить и идентифицировать только N,N'-бис(3,5-дихлорпирид-2-ил)гидразин (3) (выход 26–28%) и 3,5-дихлорпиридин (4) (выход 15–18%).

\* Сообщение 6 см. [1].



$N,N'$ -Дизамещенный гидразин **3** с выходом 75% получен взаимодействием гидразина с хлорпроизводным **1** в пиридине. Выход (90–96 %) гидразина **2** достигнут при кипячении трихлорпиридина **1** с гидразингидратом (молярное соотношение  $2 - \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  1:4) в течение 4 ч без растворителя.

Для гидразина **2**, по-видимому, возможно возникновение внутримолекулярной водородной связи между группой  $\text{NH}_2$  гидразинового фрагмента и электроотрицательными атомами азота пиридинового цикла (структура **2b**) или хлора в положении 3 (структура **2c**).



Согласно данным квантово-химических расчетов (табл. 1), проведенных полуэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в валентном приближении РМ 3 [11, 12] с полной оптимизацией геометрических параметров по программе МОРАС, структуры **2b** и **2c** являются устойчивыми системами с внутримолекулярными водородными связями по атомам азота и хлора соответственно\*. Структура **2a** моделирует “переходное состояние” для внутреннего вращения группы  $\text{H}_2\text{N-NH}$  вокруг связи  $\text{C-N}$ . Из результатов расчетов следует, что структуры **2b** и **2c** энергетически довольно близки, при этом структура **2b**, в которой водородная связь образуется по атому азота пиридинового кольца, на 6.99 кДж/моль энергетически более выгодна. Величина барьера вращения (разность энтальпий образования структур **2a** и **2b**) относительно невелика и составляет 42.5 ккал/моль. Все это позволяет прийти к заключению о том, что при анализе реакционной способности этих соединений необходимо учитывать возможность наличия в растворах указанных структур. Из полученных данных по распределению электронной

\* Расчеты выполнены И. А. Аброниним.

плотности (табл. 1) следует, что наибольшее различие между этими структурами заключается в зарядах на атомах азота гидразинового фрагмента – в случае образования внутримолекулярной водородной связи с атомами хлора должна возрастать нуклеофильная реакционная способность концевго атома азота гидразинового радикала. К аналогичному заключению можно прийти на основании данных, характеризующих энергию НСМО для структур **2b** и **2c**.

Таблица 1

Энтальпии образования  $\Delta H_f^\circ$ , кДж/моль, энергии высшей занятой (ВЗМО) и нижней свободной (НСМО) молекулярных орбиталей, эВ, и заряды на тяжелых атомах, рассчитанные методом РМЗ\*

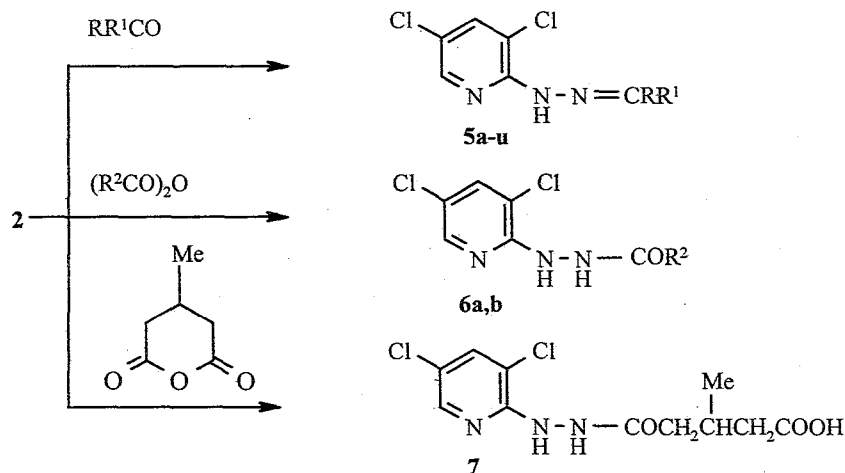
Свойство	2b	2a	2c
$\Delta H_f^\circ$	168.35	210.85	175.34
$E_{\text{ВЗМО}}$	-8.92	-9.31	-8.88
$E_{\text{НСМО}}$	-0.56	-0.80	-0.59
$Q_{\text{N1}}$	-0.111	-0.009	-0.079
$Q_{\text{C2}}$	-0.021	-0.066	0.036
$Q_{\text{C3}}$	-0.212	-0.171	-0.195
$Q_{\text{C4}}$	-0.037	-0.072	-0.056
$Q_{\text{C5}}$	-0.209	-0.194	-0.170
$Q_{\text{C6}}$	-0.047	-0.066	-0.029
$Q_{\text{C17}}$	0.096	0.104	0.099
$Q_{\text{C18}}$	0.105	0.109	0.102
$Q_{\text{N9}}$	0.029	-0.050	-0.015
$Q_{\text{N10}}$	-0.033	-0.032	-0.055

\* Нумерация атомов соответствует приведенной на схеме для структур **2a–c**.

При кипячении эквимолекулярных количеств гидразина **2** и соответствующих альдегидов, кетонов или 1,2-нафтохинона в этаноле или 1-пропанолe образуются N-(3,5-дихлорпирид-2ил)гидразоны **5a–t** или 1,2-нафтохинонимин (**5u**). Продолжительность реакции и выходы целевых гидразонов зависят от природы и реакционной способности исходных карбонильных соединений. Например, гидразоны **5a–j, m, n, u** образуются с выходами 68–98% после кипячения гидразина **2** с моно- и дизамещенными бензальдегидами, ацетофеноном, 3-хлорацетофеноном и 1,2-нафтохиноном в этаноле или 1-пропанолe в течение 15–45 мин. При введении в реакцию 4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилбензальдегида, в котором реакционная способность карбонильной группы значительно понижена за счет сопряжения с гидроксилем и экранирующего влияния двух

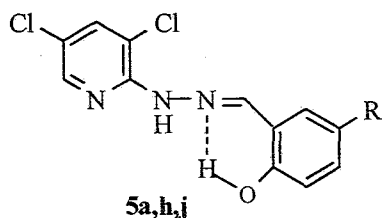
трет-бутильных радикалов [13], гидразон **5k** получен с выходом 75 % после кипячения реагентов в 1-пропанол в течение 3.5 ч. Гидразоны кетонов **5l**, **o-t** образуются с хорошими выходами (табл. 2) при кипячении реагентов в указанных растворителях в течение 2–18 ч.

Ацилирование гидразина **2** ангидридами кислот (молярное соотношение 1:1) в хлороформе при 0–5 °С приводит с выходами 75–80% к N'-ацильным производным **6a,b**. В аналогичных условиях из ангидрида 3-метилглутаровой кислоты с выходом 83% синтезирован N-замещенный моногидразид **7**.



**5a-k**  $R^1 = \text{H}$ , **a**  $R = 2\text{-HO-C}_6\text{H}_4$ , **b**  $R = 4\text{-HO-C}_6\text{H}_4$ , **c**  $R = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ , **d**  $R = 4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ ,  
**e**  $R = 4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ , **f**  $R = 4\text{-HOOC-C}_6\text{H}_4$ , **g**  $R = 4\text{-HO-3-MeOC}_6\text{H}_3$ , **h**  $R = 2\text{-HO-5-MeOC}_6\text{H}_3$ ,  
**i**  $R = 3\text{-HO-4-O}_2\text{NC}_6\text{H}_3$ , **j**  $R = 2\text{-HO-5-O}_2\text{NC}_6\text{H}_3$ , **k**  $R = 4\text{-HO-3,5-(t-Bu)}_2\text{C}_6\text{H}_2$ ; **5l-q**  $R^1 = \text{Me}$ ,  
**l**  $R = \text{cyclo-C}_3\text{H}_5$ , **m**  $R = \text{Ph}$ , **n**  $R = 3\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$ , **o**  $R = 3\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ , **p**  $R = 4\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ ,  
**q**  $R = 4\text{-HO-2-MeC}_6\text{H}_3$ ; **5r**  $R = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$ ,  $R^1 = \text{Et}$ ; **5s**  $R = \text{Ph}$ ,  $R^1 = 4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ ;  
**5t**  $R+R^1 = \text{адамантилиден-2}$ ; **5u**  $R+R^1 = 1\text{-оксо-1,2-дигидронафталиден-2}$ ; **6a**  $R^2 = \text{Me}$ ,  
**6b**  $R^2 = \text{Et}$

В ИК спектрах синтезированных гидразонов **5a-u** (табл. 2) имеются интенсивные полосы поглощения при 1625–1640  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для связи  $\text{-C=N}$ , а также полосы, отнесенные к другим элементам структуры. В ИК спектрах соединений **5a, h, j** (0.05 моль/л, в ацетонитриле) наблюдается широкая полоса валентных колебаний групп  $\text{HO}$  при 3350–3340  $\text{cm}^{-1}$ . Положение полосы не меняется при разбавлении раствора, что свидетельствует о наличии в этих соединениях сильной внутримолекулярной водородной связи:



Характеристики синтезированных N-(3,5-дихлорпирид-2-ил)гидразонов 5a-и

Со- еди- нение	Брутто- формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °C*	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м. д. (КССВ, J, Гц) <sup>†2</sup>					Выход, %
		C	H	N		Протоны пиридинового цикла, д ( $J_{46}$ )		NH, 1H, ш. с	-N=CH-, 1H, с	другие протоны	
						4-H	6-H				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
5a	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}$	<u>51.04</u> 51.09	<u>3.26</u> 3.22	<u>15.02</u> 14.89	162-164	7.78 (2.5)	8.20 (2.5)	10.04	8.48	6.82-7.02 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.20-7.30 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 11.76 (1H, с, OH)	70
5b	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}$	<u>51.20</u> 51.09	<u>3.17</u> 3.22	<u>14.90</u> 14.89	285-287	7.97 (2.4)	8.25 (2.4)	10.12	8.50	6.96 (2H, д, $\text{H}_{\text{Ar}}$ , $J = 7.0$ ); 7.65 (2H, д, $\text{H}_{\text{Ar}}$ , $J = 7.0$ ); 10.47 (1H, с, OH)	90
5c	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}$	<u>52.61</u> 52.72	<u>3.68</u> 3.74	<u>14.10</u> 14.19	142-143	7.55 (2.4)	8.20 (2.4)	8.45	7.98	3.82 (3H, с, MeO); 6.90 (2H, д, $\text{H}_{\text{Ar}}$ , $J = 8.0$ ); 7.69 (2H, д, $J = 8.0$ )	96
5d	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_4$	<u>54.05</u> 54.38	<u>4.58</u> 4.56	<u>18.10</u> 18.12	160-161	7.73 (2.4)	8.12 (2.4)	9.48	8.21	3.00 (6H, с, $\text{Me}_2\text{N}$ ); 6.75 (2H, д, $\text{H}_{\text{Ar}}$ , $J = 8.5$ ); 7.58 (2H, д, $\text{H}_{\text{Ar}}$ , $J = 8.5$ )	66
5e	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2$	<u>46.17</u> 46.33	<u>2.44</u> 2.59	<u>18.11</u> 18.01	185-186	7.86 (2.4)	8.23 (2.4)	10.23	8.44	7.98 (2H, д, $J = 8.0$ ); 8.28 (2H, д, $\text{H}_{\text{Ar}}$ , $J = 8.0$ )	75
5f	$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$	<u>50.14</u> 50.35	<u>2.87</u> 2.93	<u>13.48</u> 13.55	289-290 (разл.)	7.77 (2.2)	8.08 (2.2)	8.44	7.90	6.87 (2H, несим. д, 2'-H, 6'-H); 7.08 (2H, несим. д, 3'-H, 5'-H, $J_{2'3'} = J_{5'6'} = 2.0$ или 3.4; $J_{2'5'} = J_{3'6'} = 0.3$ ); 10.32 (1H, с, OH)	75
5g	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$	<u>49.82</u> 50.02	<u>3.44</u> 3.55	<u>13.66</u> 13.46	214-215	7.94	8.02 <sup>†3</sup>	8.18	7.87	2.74 (3H, с, MeO); 5.24 (1H, ш.с, OH); 7.02 (1H, несим. д, $\text{H}_{\text{Ar}}$ , $J_{\text{AB}} = 7.81$ ); 7.14 (1H, несим. д, $\text{H}_{\text{Ar}}$ , $J_{\text{AB}} = 7.81$ ); 7.24 (1H, м, $\text{H}_{\text{Ar}}$ , $J_{\text{ax}} = 2.6$ )	91

5h	$C_{13}H_{11}Cl_2N_3O_2$	<u>49.84</u> 50.02	<u>3.64</u> 3.55	<u>13.35</u> 13.46	186–187	7.80 (3.0)	8.04 (3.0)	8.42	7.54	3.54 (3H, с, MeO); 6.62 (1H, несим. д, 3'-H, $J_{3'4'} = 8.7, J_{3'6'} = 0.3$ ); 7.03 (1H, несим. д, 4'-H, $J_{3'4'} = 8.7, J_{4'6'} = 2.6$ ); 7.38 (1H, м, 6'-H, $J_{3'6'} = 0.3, J_{4'6'} = 2.6$ ); 10.04 (1H, ш. с, OH)	89
5i	$C_{12}H_8Cl_2N_4O_3$	<u>44.13</u> 44.06	<u>2.53</u> 2.46	<u>17.29</u> 17.17	169–170	7.80 (2.4)	8.25 (2.4)	10.11	8.42	7.54 (1H, д.д, 2'-H, $J_{2'6'} = 1.8$ ); 7.67 (1H, д. д, 6'-H, $J_{5'6'} = 7.8, J_{2'6'} = 1.8$ ); 8.20 (1H, д, 5'-H, $J_{5'6'} = 7.8$ ); 11.68 (1H, с, OH)	81
5j	$C_{12}H_8Cl_2N_4O_3$	<u>44.18</u> 44.06	<u>2.54</u> 2.46	<u>17.01</u> 17.17	264–265.5	7.90-	8.06 <sup>*3</sup>	8.44	7.86	5.08 (1H, с, OH); 6.74 (1H, несим. д, $H_{Ar}$ , $J_{ax} = 10.2$ ); 6.98 (1H, несим. д, $H_{Ar}$ , $J_{ax} = 10.2$ ); 7.36 (1H, м., $H_{Ar}$ , $J_{ax} = 1.6$ )	87
5k	$C_{20}H_{25}Cl_2N_5O$	<u>61.08</u> 60.91	<u>6.22</u> 6.34	<u>10.78</u> 10.66	225–226	7.52 (2.7)	7.88 (2.7)	8.38	7.77	1.52 (18H, уш. с, 2 <i>t</i> -Bu); 5.25 (1H, с, OH); 7.12 (2H, с, $H_{Ar}$ )	75
5l	$C_{10}H_{11}Cl_2N_3$	<u>49.15</u> 49.20	<u>4.60</u> 4.54	<u>17.02</u> 17.21	32–33.5 <sup>*4</sup>	7.84 (1.8)	7.96 (1.8)	8.58	—	0.52–0.56 (4H, м, <i>cyclo</i> - $C_3H_5$ ); 0.72–0.64 (1H, м, <i>cyclo</i> - $C_3H_5$ ); 1.94 (3H, с, Me)	70
5m	$C_{13}H_{11}Cl_2N_3$	<u>55.71</u> 55.73	<u>3.83</u> 3.96	<u>15.06</u> 15.00	121–122	7.57 (2.0)	7.84 (2.0)	8.28	—	1.90 (3H, с, Me); 6.79–6.88 (5H, м, Ph)	92
5n	$C_{13}H_{10}Cl_3N_3$	<u>49.44</u> 49.63	<u>3.08</u> 3.20	<u>13.52</u> 13.36	105–106	7.56 (2.1)	7.88 (2.1)	8.68	—	1.74 (3H, с, Me); 6.84–7.04 (4H, м, $H_{Ar}$ )	89
5o	$C_{13}H_{12}Cl_2N_4$	<u>52.99</u> 52.90	<u>4.21</u> 4.10	<u>18.74</u> 18.98	146–146.5	7.92 (3.2)	8.14 (3.2)	8.77	—	2.68 (3H, с, Me); 6.04–6.08 (2H, ш. с, $NH_2$ ); 6.96–7.12 (3H, м, $H_{Ar}$ ); 7.38 (1H, д. д, $H_{Ar}$ )	90

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
5p	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	<u>52.72</u> 52.90	<u>3.92</u> 4.10	<u>19.10</u> 18.98	178–180	7.70 (3.0)	7.92 (3.0)	8.48	—	2.44 (3H, с, Me); 5.58 (2H, ш. с, NH <sub>2</sub> ); 6.89 (2H, м, H <sub>Ar</sub> ); 7.37 (2H, м, H <sub>Ar</sub> )	82
5q	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	<u>54.31</u> 54.26	<u>4.10</u> 4.05	<u>13.71</u> 13.65	246–247 (разл.)	7.88 (2.4)	7.96 (2.4)	8.68	—	2.34 (3H, с, Me); 2.59 (3H, с, Me); 5.44 (1H, ш. с, OH); 6.84 (1H, д, 5'-H или 6'-H, J <sub>5'6'</sub> = 9.0); 6.88 (1H, д, 5'-H или 6'-H, J <sub>5'6'</sub> = 9.0); 7.18 (1H, м, 3'-H)	71
5r	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	<u>51.28</u> 51.17	<u>3.51</u> 3.68	<u>13.04</u> 12.79	155–156.5	7.77 (3.3)	8.10 (3.3)	8.48	—	1.26 (3H, т, Me); 3.40 (2H, кв, CH <sub>2</sub> Me); 6.60 (2H, м, 2'-H, 6'-H); 7.07 (2H, м, 3'-H, 5'-H, J <sub>2'3'</sub> = J <sub>5'6'</sub> = 9.4; J <sub>2'5'</sub> = J <sub>3'6'</sub> = 0.4, J <sub>2'6'</sub> = J <sub>3'5'</sub> = 3.2)	83
5s	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	<u>55.68</u> 55.83	<u>3.02</u> 3.12	<u>14.50</u> 14.47	245–246	7.54 (3.0)	7.70 (3.0)	8.34	—	6.60 (2H, несим. д, 2'-H, 6'-H, J <sub>2'6'</sub> = 2.4 или 3.2, J <sub>2'5'</sub> = J <sub>3'6'</sub> = 0.4); 6.82–6.94 (5H, м, Ph); 7.18 (2H, несим. д, 3'-H, 5'-H, J <sub>3'5'</sub> = 3.2 или 2.4)	81
5t	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	<u>57.90</u> 58.07	<u>5.36</u> 5.52	<u>14.07</u> 13.55	146–147.5	7.72 (2.0)	7.96 (2.0)	8.82	—	1.80–1.96 (12H, м, CH <sub>2</sub> + 3'-H и 7'-H); 2.52 (1H, м, 5'-H); 3.04 (1H, м, 1'-H)	80
5u	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	<u>56.44</u> 56.63	<u>2.88</u> 2.85	<u>13.36</u> 13.21	230.5–233.5	7.52 (2.5)	7.88 (2.5)	8.38	—	6.68–6.84 (4H, м, H <sub>Ar</sub> ); 6.97–7.07 (2H, м, H <sub>Ar</sub> ); 10.52 (1H, с, OH)	86

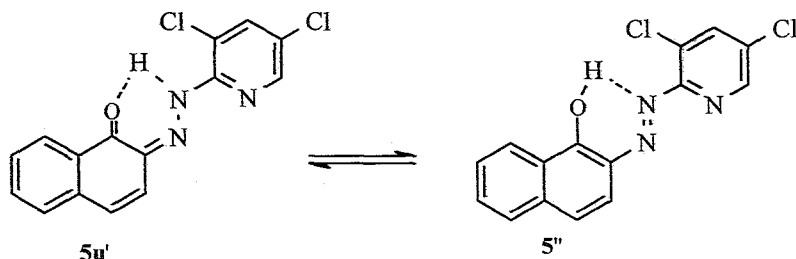
\* Соединения перекристаллизованы: **a–c, e, f, j, n, s** — из *n*-пропанола; **d, i** — из бензола; **g, h, m, o, p, u** — из этанола; **k** — из смеси гексан-толуол; **q** — из толуола; **r** — из смеси *n*-пропанол-толуол; **t** — из водного этанола.

\*<sup>2</sup> Спектры соединений **a, b, d, e, i** записаны в ацетоне-d<sub>6</sub>; **f, g, h, j, m, n, r, s** — в ДМСО-d<sub>6</sub>; **c, k, l, o, p, q, t, u** — в CDCl<sub>3</sub>.

\*<sup>3</sup> Сигналы протонов пиридинного фрагмента наблюдаются в виде мультиплета.

\*<sup>4</sup> Соединение очищено при помощи ПЖХ.

Очевидно, гидразон **5u** существует в растворе в виде равновесной смеси изомеров типа “гидразон  $\leftrightarrow$  азоенол” (1,5-прототропная изомерия). В азоенольной форме **5u''** карбонильная компонента приобретает ароматический характер, что повышает вероятность существования гидразона **5u** в этой форме, стабилизированной ВМВС:



Косвенным подтверждением существования “азоформы” является красный цвет соединения **5u**. В ИК спектре соединения **5u**, снятом в таблетке КВг, присутствует широкая полоса поглощения при  $3390\text{ см}^{-1}$ , отнесенная к группам OH и NH. Ее положение практически не меняется ( $3420\text{ см}^{-1}$ ) в спектре, снятом в 5% растворе  $\text{CHCl}_3$ , а также при разбавлении раствора в 5 и 10 раз. В спектре имеются также полосы поглощения  $1605$  ( $-\text{N}=\text{N}-$ ),  $1635$  ( $-\text{C}=\text{N}-$  в гидразонах) и  $1670\text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  в циклических  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных системах). В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  отмечены сигналы, свидетельствующие о наличии указанной изомерии. Уширенный синглет при 8.38 м. д. отнесен нами к группе NH, а довольно узкий синглет при 10.52 м. д. — к гидроксильной группе, находящейся в квазиароматическом хелатном кольце. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), снятые при различной температуре, показывают изменение соотношения форм **5u'** и **5u''**. Так, раствор соединения **5u** при  $-12^\circ\text{C}$  содержит 76, при  $0^\circ\text{C}$  — 72.5, при  $10^\circ\text{C}$  — 70, при  $25^\circ\text{C}$  — 64.5, при  $45^\circ\text{C}$  — 58% изомера **5u'**. При определении температуры плавления (столбик Бозтиуса, скорость нагрева  $2.5^\circ/\text{мин}$ ) установлено, что выше температуры  $105\text{--}107^\circ\text{C}$  начинает меняться цвет соединения: темно-красный  $\rightarrow$  красно-фиолетовый  $\rightarrow$  зелено-фиолетовый  $\rightarrow$  красный  $\rightarrow$  темно-коричневый, что свидетельствует о прохождении каких-то химических превращений.

Анализ структур синтезированных соединений показывает, что некоторые из них (например, **5b**, **5g**, **5k**, **5q**) представляют интерес для испытаний в качестве антиоксидантов, гидразоны **5a**, **5b**, **5d**, **5g**, **5h**, **5m**, **5p**, **5q** содержат в арильном радикале гидрокси- и аминогруппы, что позволяет использовать их в качестве азо- и диазосоставляющей в синтезе красителей, гидразоны **5e**, **5f**, **5i**, **5j**, **5l**, **5s** содержат функциональные группы, способные к дальнейшим трансформациям.

Нам представлялось интересным изучить реакцию солей диазония с гидразонами замещенных бензальдегидов и ацетофенонов **5a**, **b**, **d**, **g**, **h**, **m**, **p**, **q**, содержащими гидрокси-, метокси- или диметиламиногруппы, так как подобные реакции ранее не изучались. Известно [14], что введение хлорпиридинного радикала в молекулу красителя повышает его



## Характеристики синтезированных N-(3,5-дихлорпирид-2-ил)гидразонов 5a-и

Со- еди- нение	Брутто- формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С*	Спектр ЯМР <sup>1</sup> H, δ, м. д. (КССВ, J, Гц) <sup>2</sup>					Выход, %
		С	Н	N		Протоны пиридинового цикла, д (J <sub>46</sub> )		NH, 1H, ш. с	-N=CH-, 1H, с	другие протоны	
						4-Н	6-Н				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
5a	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	<u>51.04</u> 51.09	<u>3.26</u> 3.22	<u>15.02</u> 14.89	162-164	7.78 (2.5)	8.20 (2.5)	10.04	8.48	6.82-7.02 (2H, м, H <sub>Aγ</sub> ); 7.20-7.30 (2H, м, H <sub>Aγ</sub> ); 11.76 (1H, с, OH)	70
5b	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	<u>51.20</u> 51.09	<u>3.17</u> 3.22	<u>14.90</u> 14.89	285-287	7.97 (2.4)	8.25 (2.4)	10.12	8.50	6.96 (2H, д, H <sub>Aγ</sub> , J = 7.0); 7.65 (2H, д, H <sub>Aγ</sub> , J = 7.0); 10.47 (1H, с, OH)	90
5c	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	<u>52.61</u> 52.72	<u>3.68</u> 3.74	<u>14.10</u> 14.19	142-143	7.55 (2.4)	8.20 (2.4)	8.45	7.98	3.82 (3H, с, MeO); 6.90 (2H, д, H <sub>Aγ</sub> , J = 8.0); 7.69 (2H, д, J = 8.0)	96
5d	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	<u>54.05</u> 54.38	<u>4.58</u> 4.56	<u>18.10</u> 18.12	160-161	7.73 (2.4)	8.12 (2.4)	9.48	8.21	3.00 (6H, с, Me <sub>2</sub> N); 6.75 (2H, д, H <sub>Aγ</sub> , J = 8.5); 7.58 (2H, д, H <sub>Aγ</sub> , J = 8.5)	66
5e	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	<u>46.17</u> 46.33	<u>2.44</u> 2.59	<u>18.11</u> 18.01	185-186	7.86 (2.4)	8.23 (2.4)	10.23	8.44	7.98 (2H, д, J = 8.0); 8.28 (2H, д, H <sub>Aγ</sub> , J = 8.0)	75
5f	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	<u>50.14</u> 50.35	<u>2.87</u> 2.93	<u>13.48</u> 13.55	289-290 (разл.)	7.77 (2.2)	8.08 (2.2)	8.44	7.90	6.87 (2H, несим. д, 2'-H, 6'-H); 7.08 (2H, несим. д, 3'-H, 5'-H, J <sub>2'3'</sub> = J <sub>5'6'</sub> = 2.0 или 3.4; J <sub>2'5'</sub> = J <sub>3'6'</sub> = 0.3); 10.32 (1H, с, OH)	75
5g	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	<u>49.82</u> 50.02	<u>3.44</u> 3.55	<u>13.66</u> 13.46	214-215	7.94	8.02 <sup>*3</sup>	8.18	7.87	2.74 (3H, с, MeO); 5.24 (1H, ш.с, OH); 7.02 (1H, несим. д, H <sub>Aγ</sub> , J <sub>AB</sub> = 7.81); 7.14 (1H, несим. д, H <sub>Aγ</sub> , J <sub>AB</sub> = 7.81); 7.24 (1H, м, H <sub>Aγ</sub> , J <sub>вх</sub> = 2.6)	91

5h	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	<u>49.84</u> 50.02	<u>3.64</u> 3.55	<u>13.35</u> 13.46	186-187	7.80 (3.0)	8.04 (3.0)	8.42	7.54	3.54 (3H, с, MeO); 6.62 (1H, несим. д, 3'-H, J <sub>3'4'</sub> = 8.7, J <sub>3'6'</sub> = 0.3); 7.03 (1H, несим. д, 4'-H, J <sub>3'4'</sub> = 8.7, J <sub>4'6'</sub> = 2.6); 7.38 (1H, м, 6'-H, J <sub>3'6'</sub> = 0.3, J <sub>4'6'</sub> = 2.6); 10.04 (1H, ш. с, OH)	89
5i	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	<u>44.13</u> 44.06	<u>2.53</u> 2.46	<u>17.29</u> 17.17	169-170	7.80 (2.4)	8.25 (2.4)	10.11	8.42	7.54 (1H, д.д, 2'-H, J <sub>2'6'</sub> = 1.8); 7.67 (1H, д. д, 6'-H, J <sub>3'6'</sub> = 7.8, J <sub>2'6'</sub> = 1.8); 8.20 (1H, д, 5'-H, J <sub>3'6'</sub> = 7.8); 11.68 (1H, с, OH)	81
5j	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	<u>44.18</u> 44.06	<u>2.54</u> 2.46	<u>17.01</u> 17.17	264-265.5	7.90-	8.06 <sup>*3</sup>	8.44	7.86	5.08 (1H, с, OH); 6.74 (1H, несим. д, H <sub>AГ</sub> , J <sub>ав</sub> = 10.2); 6.98 (1H, несим. д, H <sub>AГ</sub> , J <sub>ав</sub> = 10.2); 7.36 (1H, м., H <sub>AГ</sub> , J <sub>вх</sub> = 1.6)	87
5k	C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	<u>61.08</u> 60.91	<u>6.22</u> 6.34	<u>10.78</u> 10.66	225-226	7.52 (2.7)	7.88 (2.7)	8.38	7.77	1.52 (18H, уш. с, 2 t-Bu); 5.25 (1H, с, OH); 7.12 (2H, с, H <sub>AГ</sub> )	75
5l	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	<u>49.15</u> 49.20	<u>4.60</u> 4.54	<u>17.02</u> 17.21	32-33.5 <sup>*4</sup>	7.84 (1.8)	7.96 (1.8)	8.58	—	0.52-0.56 (4H, м, <i>cyclo</i> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ); 0.72-0.64 (1H, м, <i>cyclo</i> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ); 1.94 (3H, с, Me)	70
5m	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	<u>55.71</u> 55.73	<u>3.83</u> 3.96	<u>15.06</u> 15.00	121-122	7.57 (2.0)	7.84 (2.0)	8.28	—	1.90 (3H, с, Me); 6.79-6.88 (5H, м, Ph)	92
5n	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	<u>49.44</u> 49.63	<u>3.08</u> 3.20	<u>13.52</u> 13.36	105-106	7.56 (2.1)	7.88 (2.1)	8.68	—	1.74 (3H, с, Me); 6.84-7.04 (4H, м, H <sub>AГ</sub> )	89
5o	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	<u>52.99</u> 52.90	<u>4.21</u> 4.10	<u>18.74</u> 18.98	146-146.5	7.92 (3.2)	8.14 (3.2)	8.77	—	2.68 (3H, с, Me); 6.04-6.08 (2H, ш. с, NH <sub>2</sub> ); 6.96-7.12 (3H, м, H <sub>AГ</sub> ); 7.38 (1H, д. д, H <sub>AГ</sub> )	90

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
5p	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	<u>52.72</u> 52.90	<u>3.92</u> 4.10	<u>19.10</u> 18.98	178–180	7.70 (3.0)	7.92 (3.0)	8.48	—	2.44 (3H, с, Me); 5.58 (2H, ш. с, NH <sub>2</sub> ); 6.89 (2H, м, H <sub>Ar</sub> ); 7.37 (2H, м, H <sub>Ar</sub> )	82
5q	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	<u>54.31</u> 54.26	<u>4.10</u> 4.05	<u>13.71</u> 13.65	246–247 (разл.)	7.88 (2.4)	7.96 (2.4)	8.68	—	2.34 (3H, с, Me); 2.59 (3H, с, Me); 5.44 (1H, ш. с, OH); 6.84 (1H, д, 5'-H или 6'-H, J <sub>5'6'</sub> = 9.0); 6.88 (1H, д, 5'-H или 6'-H, J <sub>5'6'</sub> = 9.0); 7.18 (1H, м, 3'-H)	71
5r	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	<u>51.28</u> 51.17	<u>3.51</u> 3.68	<u>13.04</u> 12.79	155–156.5	7.77 (3.3)	8.10 (3.3)	8.48	—	1.26 (3H, т, Me); 3.40 (2H, кв, CH <sub>2</sub> Me); 6.60 (2H, м, 2'-H, 6'-H); 7.07 (2H, м, 3'-H, 5'-H, J <sub>2'3'</sub> = J <sub>5'6'</sub> = 9.4; J <sub>2'5'</sub> = J <sub>3'6'</sub> = 0.4, J <sub>2'6'</sub> = J <sub>3'5'</sub> = 3.2)	83
5s	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	<u>55.68</u> 55.83	<u>3.02</u> 3.12	<u>14.50</u> 14.47	245–246	7.54 (3.0)	7.70 (3.0)	8.34	—	6.60 (2H, несим. д, 2'-H, 6'-H, J <sub>2'6'</sub> = 2.4 или 3.2, J <sub>2'5'</sub> = J <sub>3'6'</sub> = 0.4); 6.82–6.94 (5H, м, Ph); 7.18 (2H, несим. д, 3'-H, 5'-H, J <sub>3'5'</sub> = 3.2 или 2.4)	81
5t	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	<u>57.90</u> 58.07	<u>5.36</u> 5.52	<u>14.07</u> 13.55	146–147.5	7.72 (2.0)	7.96 (2.0)	8.82	—	1.80–1.96 (12H, м, CH <sub>2</sub> + 3'-H и 7'-H); 2.52 (1H, м, 5'-H); 3.04 (1H, м, 1'-H)	80
5u	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	<u>56.44</u> 56.63	<u>2.88</u> 2.85	<u>13.36</u> 13.21	230.5–233.5	7.52 (2.5)	7.88 (2.5)	8.38	—	6.68–6.84 (4H, м, H <sub>Ar</sub> ); 6.97–7.07 (2H, м, H <sub>Ar</sub> ); 10.52 (1H, с, OH)	86

\* Соединения перекристаллизованы: **a–c, e, f, j, n, s** — из *n*-пропанола; **d, i** — из бензола; **g, h, m, o, p, u** — из этанола; **k** — из смеси гексан-толуол; **q** — из толуола; **r** — из смеси *n*-пропанол-толуол; **t** — из водного этанола.

\*<sup>2</sup> Спектры соединений **a, b, d, e, i** записаны в ацетоне-d<sub>6</sub>; **f, g, h, j, m, n, r, s** — в ДМСО-d<sub>6</sub>; **c, k, l, o, p, q, t, u** — в CDCl<sub>3</sub>.

\*<sup>3</sup> Сигналы протонов пиридинного фрагмента наблюдаются в виде мультиплета.

\*<sup>4</sup> Соединение очищено при помощи ПЖХ.

эксплуатационные свойства (в частности, светопрочность выкрасок). В качестве диазосоединений были использованы соли диазония, полученные из анилина, *m*-аминобензойной, сульфаниловой и *n*-аминобензоил-*N*-кислоты. Реакции азосочетания проводились по стандартным методикам и давали с высокими выходами соответствующие азосоединения **8a-j** (см. табл. 3).

Синтезированные азосоединения **8a-j** не имеют четкой температуры плавления и разлагаются при 150–260 °С. Введение 3,5-дихлорпиридильного фрагмента в молекулу азосоединения вызывает в УФ спектрах bathochromный сдвиг полос поглощения и появление новых длинноволновых полос, одновременно наблюдается увеличение интенсивности всех полос поглощения.

Поскольку азосочетание может проходить не только по ароматическому ядру, но и по связи  $-N=CH-$  гидразинового фрагмента, был снят спектр ЯМР  $^1H$  для соединения **8d**. Наличие в спектре синглета при 7.68 м. д., отнесенного к резонансу протона группы  $-N=CH-$ , позволяет считать, что реакция сочетания идет в кольцо, содержащее активирующие группы ( $-OH$ ,  $-N(CH_3)_2$ ).

Красители **8b-j** окрашивают белковое (шерсть) и полиамидное (капрон) волокно в условиях стандартного кислотного крашения (оттенки от желто-коричневого до бордового), а также крашения с последующим хромированием (шерсть). При хромировании наблюдается углубление окраски образцов. Соединения **8a-c** окрашивают полиамид (капрон) по дисперсному типу (цвета бордо и терракотовый). Кроме того, нами установлено, что азосоединения **8g-j** могут применяться и для целлюлозного волокна (хлопок) в условиях крашения по типу прямых красителей (дают оттенки красной гаммы).

Введение в молекулу азокрасителя дихлорпиридильного радикала придает соединению биоцидную (в частности, фунгицидную) активность [15], поэтому все полученные красители, а также окрашенные ими образцы тканей были переданы для испытаний во ВНИИРестаурации. Испытания проводились на культурах пяти плесневых грибов, наиболее часто поражающих текстильные материалы. Установлено, что все соединения проявляют фунгицидные свойства (подавляют спороношение грибов). При этом степень подавления зависит как от строения примененного красителя, так и типа волокна и способа крашения, и изменяется для различных образцов в пределах 30–50%. Отметим, что подавление спороношения является первым признаком мутагенности применяемых веществ. Однако при исследовании ДНК грибов не было установлено их повреждение, что в первом приближении позволяет сделать вывод об ином механизме действия изученных соединений.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры регистрировали на приборах Perkin-Elmer 983 G и Perkin-Elmer 993 в таблетках KBr, в вазелиновом масле, в тонком слое или в растворах ацетонитрила и хлороформа. Спектры ЯМР  $^1H$  записаны на спектрометрах Bruker WP-250 и Bruker WM-360 для 10–15 % растворов при 22–24 °С; внутренний стандарт TMS. УФ спектры

получены на приборе Uvidex-610 в воде и этаноле; толщина слоя 0.5–1.0 см. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществляли с помощью ТСХ на  $Al_2O_3$  III ст. акт. по Брокману в системе растворителей бензол–ацетон, 15:1; на пластинках Silufol UV-254 в бензоле или хлороформе, а также на пластинках с закрепленным слоем  $Al_2O_3$  Merck LU-074; проявление парами иода; для соединений **8b–j** – с помощью бумажной хроматографии, бумага Filtrak 20, элюент вода–этанол– $NH_4OH$ , 1:1:1. Высокоэффективную жидкостную хроматографию в препаративном варианте проводили на приборе Waters-Model 590, снабженном УФ детектором Gilson Model 116 с диапазоном чувствительности 0.1 и колонками из нержавеющей стали (1100 × 4.6 мм), заполненными сорбентами Лихросорб RP-18 (5–10 мкм) или Силасорб  $C_{18}$  (10 мкм); подвижная фаза – системы растворителей гептан–хлороформ–метанол, 70:20:10; бензол–хлороформ–метанол, 80:15:5; этилацетат–гексан, от 50:50 до 85:15; бензол–метанол, от 95:5 до 75:25; скорость потока 1.2 мл/мин; длина волны 225 нм. Температуры плавления определяли с помощью микроприбора Voetius PNMK-05, скорость нагрева 2–4 °/мин.

**(3,5-Дихлорпирид-2-ил)гидразин (2).** Смесь 2.45 г (13.4 ммоль) 2,3,5-трихлорпиридина **1**, 2.6 мл (46.9 ммоль) 30 %  $N_2H_4 \cdot H_2O$  и 1 мл 1-пропанола кипятят при перемешивании 4 ч. Реакционную смесь охлаждают до 20 °С и добавляют при перемешивании водный раствор 0.53 г (13.4 ммоль) NaOH в 10 мл  $H_2O$  и перемешивают 20 мин. Образовавшиеся белые кристаллы отфильтровывают, промывают водой, сушат при 80 °С и кристаллизуют из этанола. Выход 90 %, т. пл. 180–182 °С, после дополнительной очистки ВЭЖХ т. пл. 185–186.5 °С (179–182 °С [5], 172–174 °С [6]). Спектр ЯМР  $^1H$  (DMCO- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 6.38 (1H, ш. с, NH); 6.58 (2H, ш. с,  $NH_2$ ); 7.38 (1H, д,  $J_{46} = 2.3$ , 4-Н пиридина); 7.88 (1H, д, 6-Н пиридина). Найдено, %: С 33.81; Н 2.85; N 23.57.  $C_5H_5Cl_2N_3$ . Вычислено, %: С 33.73; Н 2.83; N 23.60.

**N,N'-Бис(3,5-дихлорпирид-2-ил)гидразин (3).** Смесь 4.45 г (25.0 ммоль) гидразина **2**, 5.019 г (27.5 ммоль) пиридина **1** и 20 мл пиридина кипятят в течение 12 ч. Реакционную смесь выливают в 30 мл холодной воды и экстрагируют бензолом. Бензольную вытяжку упаривают в вакууме. Остаток очищают ВЭЖХ. Выход 75 %, т. пл. 105–106 °С. Спектр ЯМР  $^1H$  (DMCO- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 6.48–6.52 (2H, м, 2NH); 7.29 (1H, д,  $J_{46} = 2.2$ , 4-Н пиридина); 7.94 (1H, д,  $J_{46} = 2.2$ , 6-Н пиридина); 7.37 (1H, д,  $J_{46} = 2.6$ , 4-Н пиридина); 8.08 (1H, д,  $J_{46} = 2.6$ , 6-Н пиридина). Найдено, %: С 36.52; Н 2.08; N 15.02.  $C_{10}H_6Cl_4N_4$ . Вычислено, %: С 36.38; Н 1.82; N 15.15.

**N-(3,5-Дихлорпирид-2-ил)гидразоны 5a–u (Общая методика).** Смесь 5.0 ммоль пиридилгидразина **2**, 5.25 ммоль соответствующего альдегида или кетона в 10 мл растворителя (этанол или 1-пропанол) кипятят до исчезновения в реакционной смеси исходного гидразина **2** (контроль ТСХ, 15–45 мин при получении **5a–j**, **m**, **n**, **u**; 3.5 ч при получении **5k**; 2–18 ч при получении **5l**, **o–t**). После охлаждения реакционной смеси осадок отфильтровывают, высушивают и перекристаллизовывают из подходящего растворителя или очищают ВЭЖХ.

**Ацилированные (3,5-дихлорпирид-2-ил)гидразины 6a, b, 7 (Общая методика).** Смесь 5.0 ммоль пиридилгидразина **2**, 5.0 ммоль ангидрида моно- или дикарбоновой кислоты и 10 мл хлороформа перемешивают 5–10 мин. Растворитель упаривают, осадок обрабатывают водным раствором  $NaHCO_3$  (5.0 ммоль в 10 мл воды), отфильтровывают, промывают дистиллированной водой, сушат над  $P_2O_5$  и перекристаллизовывают из подходящего растворителя или очищают ВЭЖХ.

**(3,5-Дихлорпирид-2-ил)гидразид уксусной кислоты (6a).** Выход 80 %, т. пл. 116–118 °С (из смеси гептан–хлороформ). Спектр ЯМР  $^1H$  (DMCO- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 2.89 (3H, с, Me); 5.38 (1H, ш. с, NH); 7.12 (1H, с, 4-Н пиридина); 7.45 (1H, с, 6-Н пиридина); 7.84 (1H, с, NHCO). Найдено, %: С 38.15; Н 3.27; N 18.99.  $C_7H_7Cl_2N_3O$ . Вычислено, %: С 38.21; Н 3.21; N 19.10.

**(3,5-Дихлорпирид-2-ил)гидразид пропионовой кислоты (6b)** синтезируют аналогично; выход 75 %, т. пл. 115–116 °С (из смеси гексан–бензол). Спектр ЯМР  $^1H$  (DMCO- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 1.18 (3H, т, Me); 1.98 (2H, к,  $CH_2$ ); 5.68 (1H, ш. с, NH); 7.04 (1H, с, 4-Н пиридина); 7.28 (1H, с, 6-Н пиридина); 7.92 (1H, с, NHCO). Найдено, %: С 40.97; Н 3.90; N 18.01.  $C_8H_9Cl_2N_3O$ . Вычислено, %: С 41.05; Н 3.88; N 17.95.

**(3,5-Дихлорпирид-2-ил)гидразид 3-метилглутаровой кислоты (7)** синтезируют аналогично; выход 83%, т. пл. 128–129.5 °С (ВЭЖХ). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3350 (широкая полоса, NH), 3255 (NH), 2765–2750 (группа полос – OH димер.), 1725 (C=O в –COOH группе), 1680 (C=O в группе –CONH–, полоса “амид I”), 1575 (деформационные

колебания группы NH, полоса "амид II"): Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 1.14 (3H, д, Me); 1.64–1.81 (1H, м, CH); 2.20 (2H, несим. д,  $\text{CH}_2$ ); 2.38 (2H, несим.д,  $\text{CH}_2$ ); 5.02 (1H, ш. с, NH); 7.67 (1H, д,  $J_{46} = 2.8$ , 4-Н пиридина); 7.88 (1H, д,  $J_{46} = 2.8$ , 6-Н пиридина); 9.38 (1H, ш. с, CONH); 11.30 (1H, ш. с, COOH). Найдено, %: С 43.04; Н 4.16; N 13.56.  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3$ . Вычислено, %: С 43.14; Н 4.25; N 13.73.

Общая методика получения азосоединений **8a–j**. К раствору 4.0 ммоль гидразона **5a** (или **5b, g, h, m, p, q** соответственно) в 30 мл смеси этанол–вода, 1:1, с добавлением щелочи (при получении **8a, c–e, g–j**) или **5d** в 30 мл смеси уксусная кислота–этанол, 1:1, (при получении **8b, f**) при 3–5 °С добавляют при перемешивании соль диазония (в виде раствора или суспензии), приготовленную из 4.0 ммоль анилина (при получении **8a**), *n*-аминобензойной (**8b–c**), сульфаниловой (**8d–f**) или *n*-аминобензоил-Н-кислоты (**8g–j**) и 4.0 ммоль  $\text{NaNO}_2$ , следя за температурой реакционной смеси и ее pH (pH 7.5–8.5 для **8a, c–e, g–j**; pH 4.0–5.5 для **8b, f**). Перемешивают до окончания реакции азосочетания при 3–5 °С (отрицательная проба "на вытек" с R-солью), реакционную смесь нагревают до 60–80 °С, нейтрализуют до pH 7.0 раствором соды или 30% раствором уксусной кислоты. Выпавший краситель отфильтровывают, промывают несколькими небольшими порциями дистиллированной воды, сушат и получают азосоединения **8a–j** (табл. 3).

Азосоединение **8e** очищают ВЭЖХ; выход 76 %, т. разл. >220 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.,  $J$  (Гц): 5.64 (1H, ш. с, OH); 6.84–7.18 (7H, м, H аром.); 7.68 (1H, с,  $\text{CH}=\text{N}$ ); 7.90–7.98 (2H, м, 4-Н и 6-Н пиридина); 9.18 (1H, ш. с, NH); 11.38 (1H, ш. с,  $\text{SO}_3\text{H}$ ).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Д. М. Гафаров, В. А. Шульчишин, В. К. Королев, К. И. Кобраков, *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **40**, вып.2, 69 (1997).
2. E. Steiner, P. Martin, D. Bellus, *Helv. chim. acta*, **65**, N 3, 983 (1982).
3. М.-Г. А. Швехгеймер, К. И. Кобраков, С. С. Сычев, В. К. Промоненков, *ХТС*, № 8, 1082 (1987).
4. Н. Н. Мельников, *Пестициды*, Химия, Москва, 1987.
5. Ger. Offen DE 3520327; *Chem. Abstr.*, **106**, 119882 (1987).
6. Ger. Offen DE 3443308; *Chem. Abstr.*, **105**, 153057 (1986).
7. Ger. Offen DE 3520328; *Chem. Abstr.*, **106**, 8460 (1987).
8. Ger. Offen DE 3520330; *Chem. Abstr.*, **106**, 156458 (1987).
9. Ger. Offen DE 3917469; *Chem. Abstr.*, **114**, 164251 (1987).
10. З. Г. Алиев, В. Г. Карцев, Э. М. Гизатуллина, С. В. Чапышев, Л. О. Атовмян, в кн. *Химия биологически активных азотистых гетероциклов. Сб. материалов*, вып. 1, Черноголовка, 1990, 28.
11. J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **10**, N 2, 209 (1989).
12. J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **10**, N 2, 221 (1989).
13. Ю. А. Брук, Д. Ю. Рачинский, Л. В. Золотова, М. З. Бородулина, *ЖОХ*, **42**, 1603 (1972).
14. К. И. Кобраков, Г. С. Станкевич, А. А. Макаров, *Вестник МГТА*, Москва, 1995, 88.
15. К. И. Кобраков, Г. С. Станкевич, В. Т. Кондратков, М. Б. Дмитриева, *Хим. волокна*, № 4, 38 (1999).

Московский государственный текстильный  
университет им. А. Н. Косыгина,  
Москва 117918, Россия  
e-mail: office@msta.ac.ru

Поступило в редакцию 05.04.2000

<sup>a</sup>Государственный университет  
нефти и газа им. И. М. Губкина,  
Москва 117917, Россия