

Е. В. Садчикова, В. С. Мокрушин, Т. А. Поспелова, И. С. Селезнева

### РЕАКЦИИ 5-ДИАЗО-4-НИТРОИМИДАЗОЛА С СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ

Взаимодействие 5-диазо-4-нитроимидазола с концентрированной соляной кислотой приводит к 5-диазо-4-хлоримидазолу, с 1 н. соляной кислотой образуется тот же продукт и небольшое количество 4-нитро-5-хлоримидазола, а с 0,1 н. соляной кислотой выделен только нитрохлоримидазол. Полученные результаты объяснены с помощью квантово-химических расчетов.

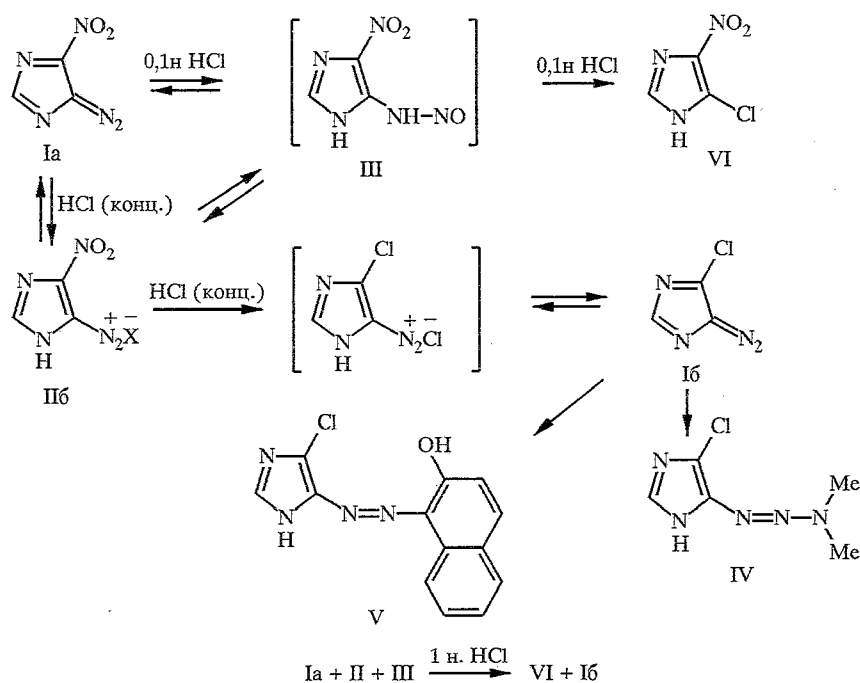
Ранее при изучении кислотно-основных свойств 5-диазо-4-нитроимидазола (Ia) было найдено, что в 50 и 20% растворах серной кислоты ( $H_0$  -3,38; -1,01 соответственно) это соединение существует преимущественно в виде сульфата 4-нитроимидазол-5-дiazония (IIa,  $X = HSO_4$ ), при pH 0 наблюдается равновесие между соединениями Ia, IIa и 5-нитрозамино-4-нитроимидазолом (III). При pH 1...5 в растворе присутствуют диазосоединение Ia и нитрозамин III [1]. Известно, что гетероциклические нитрозамины в 1...10% соляной кислоте превращаются в соответствующие галогенопроизводные; увеличение концентрации кислоты приводит к снижению их выхода [2]. Разложение ароматических солей diaзония в соляной кислоте, в отсутствие катализатора, по механизму  $S_N1$  также приводит к галогенарилам [3].

Целью данной работы является изучение реакций соединения Ia в концентрированной, 1 н. и 0,1 н. соляной кислоте.

При растворении в концентрированной соляной кислоте ( $H_0$  -3,95) диазоимидазол Ia практически мгновенно превращается в другое диазопроизводное имидазольного ряда, дающее при обработке хроматограммы *m*-фенилендиамином желтое окрашивание. Хлорид 2-нитрофенилдиазония при взаимодействии с концентрированной соляной кислотой образует хлорид 2-хлорфенилдиазония [4]. По аналогии с этим мы предположили, что в первоначально образующейся из имидазола Ia соли (IIб,  $X = Cl$ ) происходит замещение нитрогруппы на хлор с образованием 5-диазо-4-хлоримидазола (Iб). Для доказательства его строения были проведены характерные для диазосоединений реакции азосочетания с  $\beta$ -нафтолом и диметиламином.

В результате были получены индивидуальные продукты, охарактеризованные на основании данных элементного анализа, спектроскопии ПМР и ИК как 5-(3,3-диметилтриазено-1)-4-хлоримидазол (IV) и 5-(2-оксинафтил-1-азо)-4-хлоримидазол (V). В ИК спектрах этих соединений имеются полосы валентных колебаний связей  $N=N$  и  $C-Cl$ , а характеристичные полосы поглощения нитрогруппы отсутствуют. В спектрах ПМР наблюдаются сигналы протонов имидазольного цикла, в случае азосоединения IV в спектре присутствует также мультиплетный сигнал протонов нафтольного кольца, а в случае триазена IV — синглет протонов метильных групп.

Диазосоединение Iб было получено и при кипячении имидазола Ia в 1 н. соляной кислоте наряду с незначительным количеством 4-нитро-5-хлоримидазола (VI), идентичного (ТСХ,  $T_{пл}$ , ИК спектр и данные ПМР) образцу заведомого строения, синтезированному по методике статьи [5]. Кипячение в течение 6 ч или выдержка при комнатной температуре в течение месяца соединения Ia (до его исчезновения в реакционной смеси по данным ТСХ) в 0,1 н. соляной кислоте привели, в основном, к нитрохлоримидазолу VI. С



помощью ТСХ в реакционной массе нами зафиксировано также наличие небольшого количества диазоимидазола Ia, который в условиях реакции, по-видимому, подвергся глубокому разложению до продуктов неустановленного строения. При кипячении в течение 72 ч в абсолютном диоксане соединение Ia оставалось неизменным и образования продуктов VI и Ia6 не наблюдалось.

Для объяснения полученных результатов нами были проведены квантово-химические расчеты соединений Ia, IIb и III по методу AM-1 (результаты которых приведены в таблице).

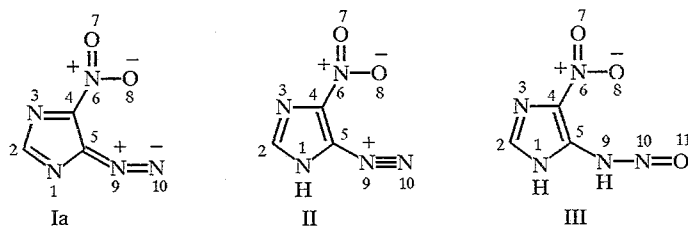
Как видно из таблицы, на атоме C(4), связанном с нитрогруппой, в соли диазония II имеется положительный заряд, в то время как на атоме C(5) — отрицательный. Возможно, поэтому происходит нуклеофильное замещение нитрогруппы на хлор и образование диазоимидазола Ia6. В отличие от диазосоединения Ia и соли IIb, в нитрозамине III на углеродном атоме в положении 5 цикла содержится положительный, а не отрицательный заряд, что делает возможным нуклеофильное замещение нитроаминогруппы и образование нитрохлоримидазола VI.

Таким образом, полученные нами экспериментальные и расчетные данные подтверждают то, что в равновесии между солью диазония IIb и диазосоединением Ia в качестве третьего партнера присутствует нитрозамин III, а направление реакции с соляной кислотой зависит от концентрации преобладающей формы диазосоединения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для спектральных исследований использовались аналитически и хроматографически чистые образцы. ИК спектры синтезированных соединений записаны на приборе Specord IR-75 (в таблетках KBr). Спектры ПМР сняты на приборе Bruker WR-80 (80 МГц) в ДМСО-*d*<sub>6</sub>, внутренний стандарт ТМС. Для контроля за ходом реакции и чистотой полученных соединений использовался метод ТСХ на пластинках Silufol UV-254 и Sorbfil UV-254 (тип сорбента силикагель СТХ-1А) в системе хлороформ—этанол, 3 : 1.

Электронные плотности на атомах С, N, O и энергии граничных орбиталей  
в соединениях Ia, II и III



Атом	Соединение, величина заряда на атоме		
	Ia	II	III
N(1)	-0,077	-1,140	-0,244
C(2)	-0,122	0,064	-0,074
N(3)	-0,066	-0,037	-0,056
C(4)	-0,087	0,003	-0,212
C(5)	-0,214	-0,121	0,154
N(6)	0,598	0,605	0,618
O(7)	-0,282	-0,185	-0,324
O(8)	-0,397	-0,354	-0,362
N(9)	0,239	0,189	-0,336
N(10)	0,190	0,391	0,372
O(11)	—	—	-0,237
Енсмо, эВ	-2,239	-7,150	-1,034
Евзмо, эВ	-10,194	-15,520	-9,799

5-Диазо-4-нитроимидазол (Ia) и заводомый образец 5-нитро-4-хлоримидазол (VI) получены по описанным ранее методикам [5] и [6] соответственно.

5-(3,3-Диметил-1)триазено-4-хлоримидазол (IV). Смесь 0,1 г (0,72 ммоль) соединения Ia и 5 мл концентрированной соляной кислоты разбавляют 15 мл воды, экстрагируют хлороформом. К полученному хлороформному раствору 5-диазо-4-хлоримидазола Ib по каплям добавляют насыщенный спиртовый раствор диметиламина до отрицательной пробы на диазосоединение с *m*-фенилендиамином. Реакционную массу выдерживают 15 мин, хлороформ упаривают в вакууме без нагревания. Остаток растворяют в 10 мл воды и добавляют водный раствор гидроксида натрия до pH 8. Осадок отфильтровывают и высушивают. Получают 0,09 г (72%) продукта IV.  $T_{пл}$  162 °C.  $R_f$  0,6. ИК спектр: 3120 (C—H), 1580 (N=N), 640  $cm^{-1}$  (C—Cl). Спектр ПМР (ДМСО- $D_6$ ): 12,33 (1H, уш. с, NH); 7,36 1H, с, 2-H); 3,27 м. д. (6H, с, 2CH<sub>3</sub>). Найдено, %: C 34,3; H 4,5; N 40,3; Cl 20,9. C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>ClN<sub>5</sub>. Вычислено, %: C 34,6; H 4,6; N 40,3; Cl 20,5.

5-(2-Оксинафтил-1-азо)-4-хлоримидазол (V). К смеси 0,1 г (0,72 ммоль) соединения Ia и 10 мл концентрированной соляной кислоты добавляют суспензию 0,14 г (0,97 ммоль)  $\beta$ -нафтола в 5 мл 10% раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и кипятят 15 мин. Осадок отфильтровывают, кристаллизуют из этилового спирта и сушат. Получают 0,15 г (76%) продукта V.  $T_{пл}$  247 °C.  $R_f$  0,51. ИК спектр: 3130 (C—H), 1600 (N=N), 625  $cm^{-1}$  (C—Cl). Спектр ПМР (ДМСО- $D_6$ ): 13,01 (1H, уш. с, NH); 8,08 (1H, с, 2-H); 9,04...7,27 м. д. (6H, м, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>). Найдено, %: C 57,7; H 3,1; N 20,1; Cl 13,8. C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>ClN<sub>4</sub>O. Вычислено, %: C 57,6; H 3,3; N 20,5; Cl 13,0.

4-Нитро-4-хлоримидазол (VI). А. Смесь 0,1 г (0,72 ммоль) соединения Ia и 10 мл 0,1 н. соляной кислоты выдерживают при комнатной температуре в течение месяца, осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают, остаток промывают водой, кристаллизуют из этилового спирта и сушат. Получают 0,06 г (56%) продукта VI.  $T_{пл}$  246 °C.  $R_f$  0,47. Найдено, %: C 24,3; H 1,4; N 28,9; Cl 23,5. C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 24,4; H 1,4; N 28,5; Cl 24,1.

Б. Смесь 0,1 г (0,72 ммоль) соединения Ia и 10 мл 0,1 н. соляной кислоты кипятят в течение 6 ч, упаривают, остаток промывают водой, кристаллизуют из этилового спирта и сушат. Получают 0,05 г (47%) продукта VI.

В. Смесь 0,1 г (0,72 ммоль) соединения Ia и 10 мл 1 н. соляной кислоты кипятят 2 ч. Реакционную массу после охлаждения экстрагируют хлороформом. Экстракт обрабатывают насыщенным спиртовым раствором диметиламина как описано выше для синтеза соединения IV, получают 0,12 г (63%) продукта IV. Остаток упаривают, промывают водой, кристаллизуют из этилового спирта и сушат. Получают 0,02 г (18%) продукта VI.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мокрушин В. С., Селезнева И. С., Поспелова Т. А., Усова В. К. // ХГС. — 1997. — № 9. — С. 1245.
2. Gehlen H., Dost J. // Lieb. Ann. Chem. — 1963. — Bd 665. — S. 144.
3. The chemistry of diazonium and diazo groups / Ed. Patai S. — Chichester; New York; Brisbane; Toronto: Intersci. Publ., 1978. — P. 1099.
4. Oki A., Matsui A. // J. Org. Chem. — 1979. — Vol. 44. — P. 3342.
5. Шарнин Г. П., Фассахов Р. Х., Енейкина Т. А., Орлов П. П. // ХГС. — 1977. — № 5. — С. 653.
6. Мокрушин В. С., Селезнева И. С., Поспелова Т. А., Усова В. К., Малинская С. М., Аношина Г. М., Зубова Т. Э., Пушкарева З. В. // Хим.-фарм. журн. — 1982. — № 3. — С. 303.

Уральский государственный технический  
университет — УПИ,  
Екатеринбург 620002, Россия  
e-mail: mokr@tos.rcupl.E-burg.ru

Поступило в редакцию 25.03.98