

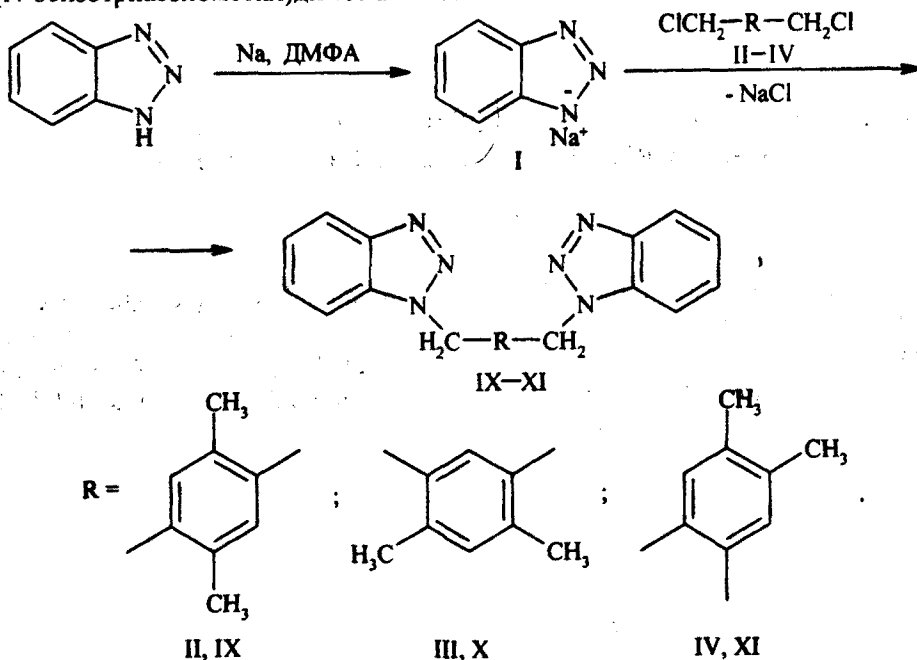
УДК 547.79

Э. Г. МЕСРОПЯН, А. А. АВЕТИСЯН, А. С. ГАЛСТЯН

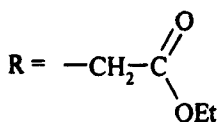
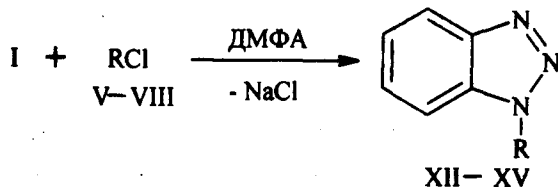
СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОТРИАЗОЛА

Изучено взаимодействие натриевой соли бензотриазола с 1,2-ди(хлорметил)4,5-диметилбензолом, 1,5-ди(хлорметил)2,4-диметилбензолом, 1,4-ди(хлорметил)2,5-диметилбензолом, этиловым эфиром монохлоруксусной кислоты, эпихлоргидрином, этиленхлоргидрином и хлорангидридом антрапиловой кислоты, осуществлен синтез производных бензотриазолов.

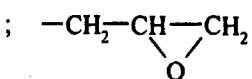
С целью синтеза новых производных бензотриазола изучено его взаимодействие с различными электрофильными агентами [1–5]. Показано, что при взаимодействии натриевой соли бензотриазола (I) с дихлорметил-производными диметилбензолов (II–IV) при мольном соотношении реагентов 2:1 в ДМФА образуются соответственно 1,4-ди(IX)-, 1,5-ди(X)- и 1,2-ди(XI)-(N-бензотриазолометил)диметилбензолы:



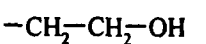
При взаимодействии с этиловым эфиром монохлоруксусной кислоты (V), эпихлоргидрином (VI), этиленхлоргидрином (VII) и хлорангидридом антраниловой кислоты (VIII) синтезированы соответственно N-этоксикарбонилметилбензотриазол (XII), глицидилбензотриазол (XIII), N-(β-оксиэтил)бензотриазол (XIV) и N-(ортоаминобензоил)бензотриазол (XV):



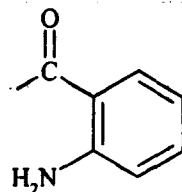
V, XII



VI, XIII



VII, XIV



VIII, XV

**Экспериментальная часть.** Спектры ЯМР <sup>1</sup>H получены на спектрометре Varian Mercury-300 с рабочей частотой 300МГц, растворитель – ДМСО-d<sub>6</sub>, T=30<sup>0</sup>C. ИК-спектры сняты на спектрофотометре Specord 75IR. Индивидуальность и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, проявление – парами йода. Характеристики и спектры синтезированных соединений приведены в таблицах 1, 2.

Таблица 1

Характеристики синтезированных соединений (IX-XV)

Соединение	T <sub>пл.</sub> , °C, при 1мм рт.ст.	T <sub>пл.</sub> , °C	Найдено, % Вычислено, %			Брутто-формула	R <sub>f</sub>	Элюент				Выход, %
			C	H	N			гексан	CHCl <sub>3</sub>	ацетон	метанол	
IX	-	200	71,53	5,72	22,62	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub>	0,45	0,7	1	-	0,3	50
			71,72	5,47	22,81							
X	-	190	71,95	5,32	22,99	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub>	0,48	0,6	1	-	0,2	49
			71,72	5,47	22,81							
XI	-	185	71,49	5,63	22,55	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub>	0,55	0,6	1	-	0,2	45
			71,72	5,47	22,81							
XII	203	66	58,68	5,15	20,08	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0,52	1,5	-	1	-	65
			58,53	5,40	20,48							
XIII	206	135	61,53	5,29	23,56	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O	0,53	0,7	-	1	-	50
			61,70	5,18	23,99							
XIV	162	58	59,04	5,76	25,98	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O	0,49	1,5	-	1	-	55
			58,89	5,56	25,75							
XV	-	204	65,29	4,01	23,21	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O	0,56	-	1	2,3	-	45
			65,54	4,23	23,52							

1,4-Ди(N-бензотриазолометил)2,5-диметилбензол (IX). К раствору 2,81г (0,02моль) натриевого производного бензотриазола в абсолютном

ДМФА (10мл) при перемешивании по каплям прибавляли 2г (0,01моль) раствора 1,4-ди(хлорметил)2,5-диметилбензола в абсолютном ДМФА (15мл). Реакционную смесь при перемешивании нагревали на водяной бане 1ч. Затем смесь оставляли на 24ч при комнатной температуре, после чего вливали в воду, выпавший осадок отфильтровывали, снова сушили и очищали, т.е. растворяли в ацетоне и осаждали водой. Осадок отфильтровывали и сушили.

Таблица 2

Спектры ИК и ЯМР <sup>1</sup>Н синтезированных соединений

Соединение	Спектр ИК: $\nu$ , см <sup>-1</sup>	Спектр ЯМР <sup>1</sup> Н: $\delta$ , м.д.
IX	1600 (Ar)	6,78 с (2H, ксилол); 6,37 м (8H, бензотриазол); 5,68 с (4H, CH <sub>2</sub> -N); 2,15 с (6H, CH <sub>3</sub> )
X	1605 (Ar)	6,74 с (2H, ксилол); 6,40 м (8H, бензотриазол); 5,60 с (4H, CH <sub>2</sub> -N); 2,13 с (6H, CH <sub>3</sub> )
XI	1610 (Ar)	6,80 с (2H, ксилол); 6,35 м (8H, бензотриазол); 5,70 с (4H, CH <sub>2</sub> -N); 2,15 с (6H, CH <sub>3</sub> )
XII	1735 (C=O); 1610 (Ar)	7,2 м (4H, бензотриазол); 4,88 с (2H, CH <sub>2</sub> -N); 4,28 кв (2H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ); 1,87 т (3H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
XIII	1605 (Ar)	7,21 м (4H, бензотриазол); 4,65 с (2H, CH <sub>2</sub> -N); 2,96 м (1H, CH <sub>2</sub> , эпексид); 2,63 м (1H, CH <sub>2</sub> , эпексид); 2,18 м (1H, CH, эпексид)
XIV	3450 (OH); 1605 (Ar)	7,15 м (4H, бензотриазол); 4,05 ш.с (1H, OH); 3,68 м (4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )
XV	3450, 3440 (NH <sub>2</sub> ); 1710 (C=O); 1650 (NH <sub>2</sub> ); 1600 (Ar)	6,35–7,54 м (8H, Ar); 4,68 с (2H, NH <sub>2</sub> )

Аналогично IX получены соединения X и XI. В отличие от IX, кристаллы X растворяли в хлороформе и осаждали гексаном. Кристаллы XI промывали метанолом.

*N*-Этоксикарбонилметилбензотриазол (XII). К раствору 1,4г (0,01моль) натриевого производного бензотриазола в абсолютном ДМФА (20мл) при перемешивании по каплям прибавляли 1,3г (0,01моль) этилового эфира монохлоруксусной кислоты. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 48ч. Выпавший осадок отфильтровывали из раствора после отгонки ДМФА, остаток перегоняли под вакуумом.

*N*-Глицидилбензотриазол (XIII). Аналогично XII получено соединение XIII. Однако здесь реакционную смесь нагревали на водяной бане 2ч.

*N*-( $\beta$ -Оксиэтил)бензотриазол (XIV). Аналогично XII получено соединение XIV, но реакционную смесь нагревали на водяной бане 7ч.

*N*-(Ортоаминобензоил)бензотриазол (XV). К раствору 2г (0,0143моль) натриевого производного бензотриазола в абсолютном ДМФА (20мл) при перемешивании по каплям прибавляли 2,22г (0,0143моль) раствора хлоран-

гидрида антралиловой кислоты в абсолютном ДМФА (15мл). Реакционную смесь при перемешивании нагревали на водяной бане 1,5ч. После фильтрации и отгонки растворителя на осадок добавляли эфир, выпавшие кристаллы XV промывали эфиром и сушили.

Кафедра органической химии

Поступила 31.01.2005

## ЛИТЕРАТУРА

1. Фаворская Т.А., Якимович С.И., Игнатюк Л.Н. – ЖОрХ, 1971, вып. 7, с. 1184.
2. Кузнова Т.М., Дорохов А.П., Левин С.З. – ЖОрХ, 1976, вып. 11, с. 1241.
3. Месропян Э.Г., Амбарцумян Г.Б., Дангян М.Т. – Химия и хим. технология, 1983, вып. 2, с. 102.
4. Воронков М.Г., Трофимова О.М., Болгова Ю.И., Клыба Л.В., Ларина Л.И., Албанов А.И., Пестунович В.А., Чернов Н.Ф., Петрушенко К.Б. – ХГС, 2003, № 12, с. 1861.
5. Wiley R.H., Hussung K.H., Moffat J. – J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 5105.

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ա. Ս. ԳԱԼՍՏՅԱՆ

ԲԵՆՆՉՈՏՐԻԱԶՈՒԼԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

### Ամփոփում

Իրականացրել ենք բենզոտրիազոլի ածանցյալների սինթեզ, փոխազդեցության մեջ դնելով բենզոտրիազոլի նատրիումական ածանցյալը 1,2-դի(քլորմեթիլ)4,5-դիմեթիլբենզոլի, 1,5-դի(քլորմեթիլ)2,4-դիմեթիլբենզոլի, 1,4-դի(քլորմեթիլ)2,5-դիմեթիլբենզոլի, մոնոքլորքացախաթթվի էթիլէստերի, էպիքլորհիդրինի, էթիլէնքլորհիդրինի և անտրանիլաթթվի քլորանհիդրիդի հետ:

E. G. MESROPYAN, A. A. AVETISYAN, A. S. GALSTYAN

## SYNTHESIS OF DERIVATIVES OF BENZOTRIAZOLE

### Summary

A synthesis of benzotriazole derivatives by interaction of benzotriazole sodic derivative with 1,2-di(chloromethyl)4,5-dimethylbenzene, 1,5-di(chloromethyl)2,4-dimethylbenzene, 1,4-di(chloromethyl)2,5-dimethylbenzene, ethyl chloroacetat, epichlorohydrin, ethylene chlorohydrin and 2-aminobenzoyl chloride have been realized.