

В. Ф. Седова, В. П. Боровик, М. А. Михалева,  
О. П. Шкурко

## ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СТЕРЖНЕОБРАЗНЫЕ АЗОКРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ АМИНОФЕНИЛПИРИМИДИНОВ

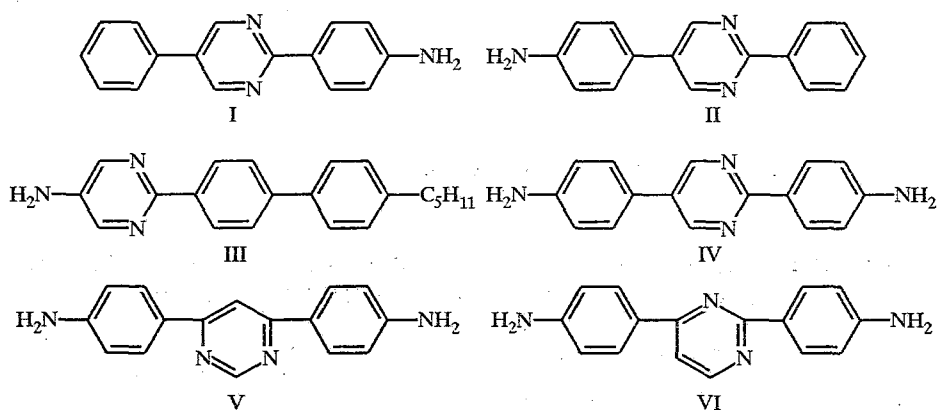
Синтезированы стержнеобразные трехкольчатые моно- и бисазокрасители на основе аминопроизводных арилпиримидинов и N,N-диалкиланилинов или *n*-нитрозо-N,N-диалкиланилинов. Показано, что процесс азосочетания диазониевой соли, полученной из 2,5-бис(*n*-аминофенил)пиримидина, сопровождается де-диазонизацией с заменой диазониевой группы на водород или арильную группу. Полученные моноазокрасители проявляют мезоморфные свойства, которые отсутствуют у бисазокрасителей.

Среди полициклических соединений, построенных из последовательно связанных ароматических и гетероциклических колец и включающих хромогенные спейсорные группировки, видное место занимают азосоединения. В качестве дихроичных красителей они входят в состав жидкокристаллических материалов, используемых в дисплейных устройствах для отображения информации в цвете [1—3]. Данные о применении азопроизводных азинового ряда ограничиваются отдельными примерами [1, 4—6]. Азоарил- и арилазопиримидины со стержнеобразной структурой, не содержащие донорных группировок в пиримидиновом кольце, являются малоизученным классом соединений. Исследованные ранее производные пиримидинового ряда в качестве дихроичных красителей в жидкокристаллической матрице — 2-арил-5-арилазопиримидины [1] и 5-арил-2-(арилазоарил)пиримидины [4, 5] — обладают высокими значениями параметров порядка, в то время как изомерные последним 5-арил-2-арилазопиримидины характеризуются более низкими параметрами порядка и существенными гипсохромными сдвигами длинноволнового максимума поглощения в УФ спектрах [6].

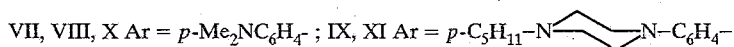
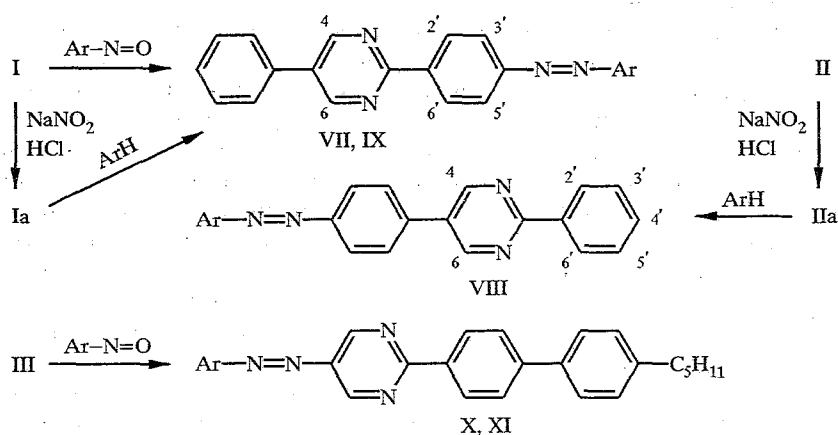
Бисазокрасители по сравнению с монопроизводными имеют меньшую устойчивость к УФ свету и худшую растворимость в жидкокристаллической матрице, но вследствие более высокой геометрической анизотропии обладают хорошими параметрами порядка и более длинноволновым поглощением в УФ области [1, 3]. В ряду бисазокрасителей из производных пиримидина известно только бисазопроизводное нафталина, содержащее пиримидинилфенильный фрагмент, связанный с одной из азогрупп [4]. Бисазопроизводные пиримидинового ряда с симметричным расположением азогруппы относительно пиримидинового кольца не известны.

Продолжая работу по синтезу и изучению свойств азопроизводных арилпиримидинов [6], мы синтезировали трехкольчатые моно- и бисазоарилпиримидины на основе аминопроизводных арилпиримидинов I—VI и сопоставили их оптические и мезоморфные свойства со свойствами известных двухкольчатых азопроизводных пиримидина.

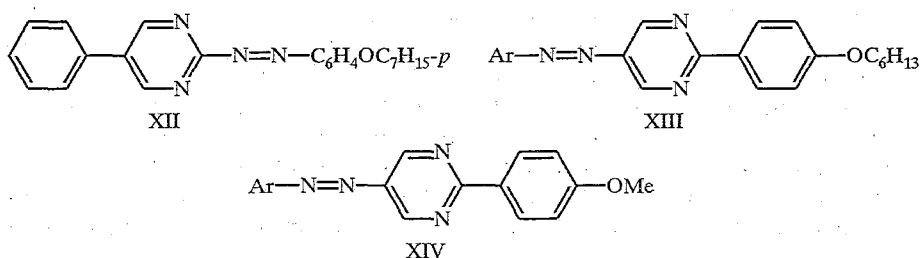
Сочетанием солей диазония Ia и IIa, полученных из 2-(*n*-аминофенил)-5-фенил- (I) и 5-(*n*-аминофенил)-2-фенилпиримидинов (II), с диметиланилином или N-пентил-N'-фенилпиперазином синтезированы аминоазокрасители VII, VIII, IX. Соединение IX было получено также взаимодействием аминофенилпиримидина I с N-пентил-N'-(*n*-нитрозо-фенил)пиперазином.



Конденсацией 5-амино-2-(4-пентилбифенил-4')пиридина (III) с *n*-нитрозо-*N,N*-диметиланилином или *N*-пентил-*N'*-(*n*-нитрозофенил)пиперазином в суперосновной среде синтезированы азокрасители X и XI соответственно.



Сравнение УФ спектров поглощения моноазопроизводных пиридина (табл. 1) показывает, что в двухкольчатой системе расположение азогруппы влияет на положение максимума поглощения: по сравнению с 2-азопроизводным (XII) для 5-азопроизводных пиридина (XIII и XIV) наблюдается сильное батохромное смещение. В трехкольчатой системе (соединение X) при сохранении азогруппы в положении 5 пиридинового кольца происходит небольшое батохромное смещение (ср. с соединениями XIII и XIV).



Наличие фениленового мостика между азогруппой и положением 5 пиримидинового кольца (трехкольтчатая система соединения VIII) приводит к гипсохромному сдвигу полосы поглощения по сравнению не только с трехкольтчатым изомерным остовом соединения X, но и с двухкольтчатой системой 5-азопиримидина (соединения XIII и XIV). Ранее было отмечено аномально низкое положение полосы поглощения в УФ спектре двухкольтчатых соединений с 2-азопиримидинильным фрагментом (соединение XII) [6]. Введение фениленового мостика между азогруппой и положением 2 пиримидинового кольца приводит к батохромному сдвигу длинноволновой полосы поглощения (ср. соединения VII и XII). Следует отметить, что в трехкольтчатой 2,5-дифенилпиримидиновой системе расположение азогрупп в изомерных красителях VII и VIII практически не влияет на положение максимума поглощения в УФ спектре.

Из сравнения УФ спектров поглощения азокрасителей VII и IX, X и XI видно, что замена диметиламиногруппы пиперазиновым кольцом приводит к гипсохромному сдвигу максимума поглощения (до ~30 нм), что согласуется с наблюдениями, сделанными для других классов соединений [7]. Гипсохромное смещение объясняется ослаблением сопряжения в анилиновой части молекулы между фенильной группой и *p*-орбиталью атома азота из-за наличия более жестких конформационных требований пиперазинового кольца.

Диазотирование 2,5-бис(*n*-аминофенил)пиримидина (IV) в смеси уксусная кислота—HCl приводит к получению бисдiazониевой соли IVa, что было подтверждено взаимодействием последней с азидом натрия и образованием с высоким выходом 2,5-бис(*n*-азидофенил)пиримидина (XV). Поведение же соли diaзония IVa при сочетании с производными анилина в значительной мере зависит от условий проведения реакции и химической природы азосоставляющих.

Таблица 1

УФ спектры поглощения азопроизводных пиримидина

Соединение	Растворитель	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	lg $\epsilon$
Двухкольтчатые моноазопроизводные			
XII	CHCl <sub>3</sub>	370	4,44
XIII	CHCl <sub>3</sub>	454	4,53
XIV	CHCl <sub>3</sub>	444	4,66
Трехкольтчатые моноазопроизводные			
VII	CHCl <sub>3</sub>	440,	4,59,
	ДМФА	455	4,52
VIII	CHCl <sub>3</sub>	438	4,50
IX	CHCl <sub>3</sub>	423	4,57
X	CHCl <sub>3</sub>	460	4,58
XI	CHCl <sub>3</sub>	430	4,48
Трехкольтчатые бисазопроизводные			
XVI	CHCl <sub>3</sub>	460*,	—
	ДМФА	480	4,81
XVII	ДМФА	470	4,80
XVIII	ДМФА	470	4,83

\* Для насыщенного раствора.



Образование соединений XXI и XXII наблюдалось также при сочетании монодiazониевой соли Ia с N-пентил-N'-фенилпиперазином.

Как и следовало ожидать, при прямом порядке смешения реагентов были получены сложные реакционные смеси. Так, из бисдiazониевой соли IVa и диметиланилина (условия Б) бисазокраситель XVI в реакционной смеси не был обнаружен. Из реакционной смеси при хроматографическом разделении была выделена в значительных количествах смесь соответствующих изомерных моноазокрасителей VII и VIII в соотношении 1 : 1, а также 2,5-дифенилпиримидин (XXI).

Получение соли IVa диазотированием амина IV в нитрозилсерной кислоте (условия В) и последующее сочетание приводит к образованию до 40% смеси моноазопроизводных VII и VIII, а также значительного количества бисазопродукта XVI. Во всех случаях присутствовали неидентифицированные продукты.

Таблица 2

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	$T_{пл}, ^\circ C^*$	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Выход, %
			С	Н	Н	
I	199...201	$C_{16}H_{13}N_3$	<u>77.9</u> 77,7	<u>5.18</u> 5,30	<u>17.1</u> 17,0	94
II	162...168	$C_{16}H_{13}N_3$	<u>78.1</u> 77,7	<u>5.19</u> 5,30	<u>17.2</u> 17,0	93
III	200...202	$C_{21}H_{23}N_3$	<u>79.2</u> 79,5	<u>7.35</u> 7,30	<u>13.2</u> 13,2	85
VII	308...310 <i>N</i> ... ...320 <i>I</i> разл.	$C_{24}H_{21}N_5$	<u>76.0</u> 76,0	<u>5.54</u> 5,58	<u>18.5</u> 18,5	60
VIII	280 <i>N</i> ...300 <i>I</i>	$C_{24}H_{21}N_5$	<u>75.2</u> 76,0	<u>5.76</u> 5,58	<u>18.3</u> 18,5	41
IX	222 <i>S</i> ...235 <i>N</i> > 280 разл.	$C_{31}H_{34}N_6$	<u>75.9</u> 75,9	<u>7.05</u> 6,98	<u>16.8</u> 17,1	33
X	225...350 <i>N</i>	$C_{29}H_{31}N_5$	<u>77.4</u> 77,5	<u>7.02</u> 6,95	<u>14.7</u> 15,6	76
XI	302...306	$C_{36}H_{44}N_6$	<u>77.1</u> 77,1	<u>7.96</u> 7,91	<u>15.0</u> 15,0	77
XIV	198...200	$C_{19}H_{19}N_5O$	<u>68.6</u> 68,7	<u>5.75</u> 6,07	<u>21.0</u> 21,3	30
XV	> 100 разл.	$C_{16}H_{10}N_8$	<u>61.4</u> 61,1	<u>3.07</u> 3,21	<u>35.6</u> 35,6	94
XVI	310...315 разл.	$C_{32}H_{30}N_8$	<u>72.9</u> 73,0	<u>5.76</u> 5,74	<u>20.9</u> 21,3	80
XVII	280...283	$C_{32}H_{30}N_8$	<u>72.9</u> 73,0	<u>5.93</u> 5,74	<u>20.8</u> 21,3	80
XVIII	314...318	$C_{32}H_{30}N_8$	<u>72.8</u> 73,0	<u>5.84</u> 5,74	<u>20.9</u> 21,3	93

\* Соединения I, II перекристаллизованы из этанола, соединения VII, VIII — из ДМСО, соединения IX, X, XI, XIV — из бензола, соединения XV, XVI, XVII, XVIII — из ДМФА. Соединение III очищено фильтрованием раствора в бензоле через слой  $Al_2O_3$ . Обозначения:

*N* — нематическая,  
*S* — смектическая мезофаза,  
*I* — изотропный расплав.

Таблица 3

Спектры ПМР синтезированных соединений, химические сдвиги,  $\delta$ , м. д. (КССВ,  $J$ , Гц)

Соединение	Растворитель	Пирим		Наром			Налиф*	
		Н-2 и Н-5	Н-4, Н-6	Нет-С <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —	—С <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —NAlk <sub>2</sub> Р	другие Н	—NAlk <sub>2</sub>	—С <sub>5</sub> H <sub>11</sub>
				Н-2', Н-6', д	Н-м, д ( $J = 9,0$ Гц)			
VII	CF <sub>3</sub> COOH	—	9,57 (2H, c)	8,62 (2H, 9,0 Гц)	7,36 (2H)	7,67...8,23 (9H, м)	3,71 (6H, c, CH <sub>3</sub> )	—
VIII	CF <sub>3</sub> COOH	—	9,65 (2H, c)	8,45 (2H, д, 7,5 и 1,5 Гц)	7,30 (2H)	7,74...8,22 (9H, м)	3,67 (6H, c, CH <sub>3</sub> )	—
IX	CDCl <sub>3</sub>	—	9,02 (2H, c)	8,60 (2H, 8,5 Гц)	6,96 (2H)	7,97 (2H, д, 8,5 Гц), 7,91 (2H, д, 9,0 Гц), 7,40...7,68 (5H, м)	3,39 (4H, т, CH <sub>2</sub> ), 2,61 (4H, т, CH <sub>2</sub> )	2,39 (2H, т), 1,75...1,14 (6H, м), 0,88 (3H, т)
XVI	CF <sub>3</sub> COOH	—	9,63 (2H, c)	8,65 (2H, 9,0 Гц)	7,31 (2H), 7,35 (2H)	7,99...8,29 (10H, м)	3,73 (6H, c, CH <sub>3</sub> ), 3,69 (6H, c, CH <sub>3</sub> )	—
XVII	CF <sub>3</sub> COOH	9,50 (1H, c), 8,77 (1H, c)	—	8,50 (4H, 9,0 Гц)	7,37 (4H)	7,93...8,29 (8H, м)	3,73 (12H, c, CH <sub>3</sub> )	—
XVIII	CF <sub>3</sub> COOH	8,39 (1H, д), (3,5 Гц)	8,94 (1H, д), (3,5 Гц)	8,71 (4H, 9 Гц)	7,32 (4H)	7,95...8,27 (8H, м)	3,72 (12H, c, CH <sub>3</sub> )	—
XX* <sup>2</sup>	CDCl <sub>3</sub>	—	9,07, c	8,48, м	6,96	7,74 (1H, д, 8,5 Гц), 7,97 (1H, д, 8,5 Гц), 7,89 (1H, д, 9,0 Гц), 7,65...7,48 м	3,42 (4H, т), 2,65 (4H, т)	2,43 (2H, т), 1,60...1,31 (6H, м), 0,90 (3H, т)
XXII* <sup>3</sup>	CDCl <sub>3</sub>	—	9,00 c	8,49 (8,5 Гц)	7,00	7,75...7,39 м	3,27 (4H, т), 2,60 (4H, т)	2,38 (2H, т), 1,67...1,16 (6H, м), 0,90 (3H, т)
XXIII* <sup>2</sup>	CDCl <sub>3</sub>	—	9,04 c	8,48 м	6,99	7,65...7,48 м		2,43 (2H, т), 1,60...1,31 (6H, м), 0,90 (3H, т)

\* Для сигналов пиперазинового кольца  $J = 5$  Гц; для сигнала N—CH<sub>2</sub>—Alk  $J = 7,7$  Гц, для сигнала группы CH<sub>3</sub> в алкильном заместителе  $J = 6,7$  Гц.<sup>2</sup> Отнесения сигналов сделаны по спектру смеси соединений IX, XX, XXII и XXIII, соотношение 9 : 9 : 1 : 1.<sup>3</sup> Отнесения сигналов сделаны по спектру смеси соединений IX и XXII, соотношение 9 : 1.

Образование моноазокрасителей VII, VIII, IX, XX, дифенилпиримидина XXI и соединений XXII и XXIII в процессах diazотирования диаминопроизводного IV и последующего сочетания соли IVa указывает на разложение последней в условиях реакции с обменом диазониевой группы на водород и протекание реакции арилирования.

Наряду с восстановительным дезаминированием солей диазония [8] обмен диазониевой группы на водород часто происходит в разных условиях и без добавления восстановителя [8—10]. Описаны примеры дediaзонизации диазониевых солей в присутствии кислот [9, 11, 12]. Реакция дediaзонизации рассматривается как цепной радикальный процесс [10], а в качестве источника водорода могут выступать алкильные группы, например, уксусной кислоты [12], алкиланилинов [13] или алкилбензолов [14].

Приведенные литературные данные могут объяснить образование в изучаемой реакции большого количества моноазопроизводных VII и VIII в кислых средах, а на радикальный механизм разложения соли IVa указывает появление в реакционной смеси соединений XXII и XXIII как продуктов сопутствующего процесса радикального арилирования. Пониженная реакционная способность соли диазония IVa, а также низкая реакционная способность алкилзамещенного фенилпиперазина благоприятствуют, по-видимому, протеканию побочных реакций разложения в процессе азосочетания.

В УФ спектрах поглощения бисазокрасителей XVI—XVIII наблюдается bathochromное смещение максимума поглощения по сравнению с моноазокрасителями (соединения VII, VIII и XVI) (табл. 1).

Полученные моноазокрасители проявляют мезоморфные свойства. Изомерные соединения VII и VIII образуют нематическую мезофазу, при этом наличие мостиковой *транс*-азогруппы у плоского 2-фенилпиримидинильного фрагмента дает нестабильное соединение, разлагающееся при переходе в изотропную жидкость с узким температурным интервалом мезофазы. Обратная ситуация, т. е. присоединение *транс*-азогруппы к неплоскому 5-арилпиримидинильному фрагменту [15], дает более стабильный жидкий кристалл с более низкой температурой перехода в мезофазу и вдвое большим интервалом ее существования.

Азокраситель IX, имеющий большую геометрическую анизотропию и включающий *транс*-пиперазиновый фрагмент, способствующий формированию слоя с более плотной упаковкой [16], проявляет уже и смектические свойства. Переход в нематическую мезофазу у него происходит при более низкой температуре, чем для жидких кристаллов VII и VIII, и термодинамическая стабильность нематической фазы высока, так как соединение IX разлагается при нагревании (как и 2-арилазопиримидин VII), не достигая перехода нематика в изотропную жидкость.

Моноазосоединение X обладает нематической мезофазой в широком интервале температур, в то время как его пиперазиновый аналог XI мезоморфизмом не обладает.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР соединений VII, VIII и смеси соединений (VII + VIII) и (IX + XX + XXII + XXIII) записаны на приборе Bruker AC-200, соединений IX, XVI, XVII, XVIII и смеси соединений (IX + XXII) — на приборе Bruker WP-200SY с использованием в качестве внутреннего стандарта  $\text{CHCl}_3$  (7,24 м. д.) или  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5,32 м. д.). ИК спектры сняты на приборе Specord M-80 в таблетках KBr, УФ спектры — на спектрофотометре Specord UV-vis. Масс-спектры регистрировали на спектрометре Finnigan MAT-8200. Физико-химические и спектральные характеристики соединений приведены в табл. 1—3. Идентификацию соединений, полученных в разных опытах, проводили методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 и по ИК спектрам. Пробы смешения полученных разными способами образцов не показали депрессии температуры плавления.

Исходные соединения получены: IV по [17], V по [18], VI по [19]. Синтез соединений XII, XIII описан в [6].

2-(*n*-Аминофенил)-5-фенилпиримидин (I) и 5-(*n*-аминофенил)-2-фенилпиримидин (II) получены аминированием соответствующих бромфенилпроизводных пиримидина водным аммиаком в автоклаве в присутствии CuBr при 160 °C по аналогии с [18, 19].

5-Амино-2-(4-*n*-пентилбифенилил-4')пиримидин (III). К смеси 1,0 г (3,3 ммоль) гидрохлорида 4'-*n*-пентилбифениламина и 0,57 г (4,1 ммоль) натриевой соли нитромалондигальдегида в 24 мл 50% водного диоксана добавляют 2 мл пиперидина и перемешивают при комнатной температуре 3 ч. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Получают 0,90 г (80%) 5-нитро-2-(4-*n*-пентилбифенилил-4')пиримидина,  $T_{пл}$  248...251 °C (из бензола). Найдено, %: N 12,3.  $C_{21}H_{21}N_3O_2$ . Вычислено, %: N 12,1.

Смесь 1,0 г (3 ммоль) полученного нитропроизводного пиримидина, 0,6 г порошка железа, 7,5 мл этанола и 1,4 мл ледяной уксусной кислоты нагревают при 100 °C при интенсивном перемешивании 7 ч. Выливают в 300 мл воды, осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Получают 0,8 г аминопроизводного пиримидина III.

N-Пентил-N'-(*n*-нитрозофенил)пиперазин. К смеси 9,9 г (43 ммоль) N-пентил-N'-фенилпиперазина, 34 мл конц. HCl и 41 г льда добавляют по каплям при 5 °C раствор 3,3 г (48 ммоль)  $NaNO_2$  в 34 мл воды, перемешивают при этой температуре 0,5 ч, добавляют насыщенный раствор  $NaHCO_3$  до выпадения зеленого осадка гидрохлорида нитрозопроизводного, добавляют 60 мл эфира, нейтрализуют раствором  $NaHCO_3$  при 10 °C. Отделяют эфирный слой и повторно экстрагируют эфиром (3 × 75 мл). Экстракт сушат, упаривают и получают 9,4 г (84%) темно-зеленого вязкого масла, которое без очистки используют для получения азокрасителей IX и XI.

Получение диазониевых солей Ia, IIa, IVa, Va, VIa. Соответствующий аминофенилпиримидин (3,8 ммоль) растворяют в уксусной кислоте при нагревании до 70 °C, добавляют 15 мл 6 н. HCl. К образовавшейся суспензии при 0...5 °C добавляют по каплям при перемешивании насыщенный водный раствор  $NaNO_2$  (4,2 ммоль для соединений I и II, 8,4 ммоль для соединений IV, V, VI). Перемешивают реакционную смесь при этой температуре 1 ч, избыток  $NaNO_2$  удаляют добавлением мочевины. Полученные растворы используют при сочетании с ароматическими аминами по способам А и Б.

Получение диазониевой соли IVa в  $H_2SO_4$ . Растворяют 1,4 г (20 ммоль)  $NaNO_2$  в 20 мл  $H_2SO_4$  и к раствору добавляют одной порцией 2,6 г (10 ммоль) диамина IV. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре до растворения диамина, добавляют 80 г льда и выдерживают 1,5 ч. Раствор соли диазония IVa используют при сочетании с аминами по способу В.

2-[4-(*n*-Диметиламинофенил)азофенил]-5-фенилпиримидин (VII) и 5-[4-(*n*-диметиламинофенил)азофенил]-2-фенилпиримидин (VIII). Раствор соли диазония Ia или IIa добавляют по каплям к раствору 0,54 г (4,5 ммоль) диметиланилина в 8 мл 1 н. HCl при 0...5 °C, перемешивают при этой температуре 1 ч, затем нейтрализуют реакционную смесь до pH 5 добавлением насыщенного раствора соды и перемешивают 2 ч при 0...5 °C, затем 3 ч при 20 °C, нейтрализуют до pH 8 насыщенным раствором соды, экстрагируют хлороформом (4 × 100 мл). Экстракт промывают водой, сушат, упаривают до 50 мл и элюируют на колонке с  $SiO_2$  хлороформом. Получают азокрасители VII или VIII.

2-[4-(4-[4-*n*-Пентилпиперазинил-1]фенил)азофенил]-5-фенилпиримидин (IX). Условия А. К раствору 1,0 г (4,4 ммоль) N-амил-N'-фенилпиперазина в 10 мл 10% раствора HCl добавляют 5% раствор NaOH до pH 5, охлаждают до 2 °C и добавляют по каплям в течение 1 ч раствор соли диазония Ia, поддерживая в растворе pH 5 постоянным добавлением 5% раствора NaOH. Перемешивают 3 ч при температуре 2 °C, затем сутки при комнатной температуре. Реакционную смесь нейтрализуют насыщенным раствором  $NaHCO_3$ , выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и хроматографируют на колонке с  $SiO_2$ , последовательно выделяя фракции: 1) (элюэнты пентан, пентан—хлороформ, 5:2) 0,12 г (13%) дифенилпиримидина XXI,  $T_{пл}$  179...181 °C (по данным [20],  $T_{пл}$  180...181 °C); 2) (элюэнты пентан—хлороформ, 3:5, затем 1:5) неидентифицированные примеси; 3) (элюэнты хлороформ, затем хлороформ—метанол, 9:1) 0,70 г смеси соединений IX (масс-спектр высокого разрешения  $M^+$  490,2882, вычислено для  $C_{31}H_{34}N_6$   $M$  490,2844) и XXII ( $M^+$  462,2773, вычислено для  $C_{31}H_{34}N_4$   $M$  462,2783). Соотношение соединений IX и XXII в смеси 9:1,  $T_{пл}$  202...220 °C (из бензола). Индивидуальное соединение IX было получено дополнительной очисткой с использованием ВЭЖХ (силасорб 600, хроматограф фирмы Bruker, УФ детектор 320 нм) в режиме градиентного элюирования от хлороформа к смеси хлороформ—метанол, 1:1.



Азокраситель IX. Смесь 0,35 г (1,4 ммоль) соединения I и 0,36 г (1,4 ммоль) N-пентил-N'-(*n*-нитрозофенил)пиперазина в 2 мл уксусной кислоты и 2 мл этанола нагревают 2,5 ч при 80 °С. Реакционную смесь выливают в 30 мл воды, экстрагируют хлороформом (3 × 30 мл), промывают раствором NaHCO<sub>3</sub>, водой, сушат, упаривают. Остаток хроматографируют на колонке с SiO<sub>2</sub> (элюенты хлороформ, затем хлороформ—этанол, 10 : 1). Получают 0,15 г (22%) азокрасителя IX, *T*<sub>пл</sub> 222...230 °С (из бензола).

2-(4-*n*-Пентилбифенилил-4')-5-(4-диметиламинофенилазо)пиримидин (X). Смесь 0,4 г (1,26 ммоль) пиримидина III и 0,2 г (1,3 ммоль) *n*-нитрозодиметиланилина в 2,5 мл 40% раствора NaOH нагревают до кипения, добавляют 0,3 мл ДМСО. Кипятят 10 мин, охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают водой, спиртом, растворяют в хлороформе, пропускают через слой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, упаривают, получают 0,4 г продукта X.

2-(4-*n*-Пентилбифенилил-4')-5-[4-(4-*n*-пентилпиперазинил-1)фенилазо]пиримидин (XI) получают аналогично соединению X из пиримидина III и N-пентил-N'-(*n*-нитрозофенил)пиперазина.

5-(*n*-Диметиламинофенилазо)-2-(*n*-метоксифенил)пиримидин (XIV) получают аналогично соединению X из 5-амино-2-(*n*-метоксифенил)пиримидина и *n*-нитрозодиметиланилина.

2,5-Бис(*n*-азидофенил)пиримидин (XV). К раствору соли диазония IVa при температуре -3 °С в один прием добавляют при перемешивании раствор 0,56 г (8,6 ммоль) NaN<sub>3</sub> в 3 мл воды. Полученную суспензию перемешивают 0,5 ч при 0...5 °С, затем 1 ч при комнатной температуре, выливают в 150 мл воды, нейтрализуют конц. NH<sub>4</sub>OH до pH 7, отфильтровывают осадок, промывают водой, этанолом, эфиром. Получают 1,12 г. ИК спектр (KBr): 2105, 2145 см<sup>-1</sup> (N<sub>3</sub>).

2,5-Бис[4-(*n*-диметиламинофенил)азофенил]пиримидин (XVI), 4,6-бис[4-(*n*-диметиламинофенил)азофенил]пиримидин (XVII), 2,4-бис[4-(*n*-диметиламинофенил)азофенил]пиримидин (XVIII). Условия А. Раствор бисдиазониевой соли IVa, Va или VIa добавляют по каплям при температуре 0...5 °С к суспензии 1,1 г (9,0 ммоль) диметиланилина в смеси 5 мл уксусной кислоты, 10 мл и 4,5 г ацетата натрия. Реакционную смесь перемешивают при этой температуре 2 ч, оставляют на ночь. При охлаждении льдом нейтрализуют 150 мл 10% раствора NaOH, затем насыщенным раствором соды. Осадок фильтруют, промывают водой, этанолом, кристаллизуют из ДМФА или переосаждают, выливая в этанол горячий раствор вещества в ДМФА.

Азосочетание соли диазония IVa в условиях Б. К раствору соли диазония IVa при температуре 0...5 °С добавляют по каплям раствор 1,1 г (9,0 ммоль) диметиланилина в 3,0 мл уксусной кислоты, перемешивают при этой температуре 0,5 ч, затем добавляют по каплям раствор 17 г ацетата натрия в 50 мл воды, перемешивают при охлаждении 2 ч, выдерживают 2 сут при комнатной температуре. Реакционную смесь нейтрализуют 100 мл 10% раствором NaOH, затем насыщенным раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, экстрагируют хлороформом (100 мл × 4). Экстракт промывают водой, сушат, упаривают и остаток хроматографируют на колонке SiO<sub>2</sub>, получая две фракции: I) (элюент пентан-хлороформ, 1 : 2), соединение XXI, 0,1 г (10%); 2) (элюенты хлороформ, хлороформ—этилацетат, 1 : 1) смесь моноазокрасителей VII+VIII 0,7 г (47%), *T*<sub>пл</sub> 240...278 °С (из ДМСО), *M*<sup>+</sup> 379. По ПМР и ИК спектрам полностью соответствует смеси соединений VII и VIII (1 : 1), полученных из соединений I и II. УФ спектр, λ<sub>max</sub> (lg ε): (CHCl<sub>3</sub>) 438 нм (4,16).

Азосочетание соли диазония IVa в условиях В. Растворяют 2,4 г (20 ммоль) диметиланилина в 5 мл 3 н. раствора HCl и в него фильтруют раствор соли диазония IVa в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Полученный темно-красный раствор выдерживают сутки, фильтруют и нейтрализуют раствором соды до pH 6. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, эфиром, этанолом. Получают 3,5 г продукта (смесь красителей).

Полученный продукт (1,0 г) кипятят со смесью бензол—хлороформ—этанол, 5 : 3 : 3 для удаления остатков дифенилпиримидина XXI и неидентифицированных красителей, остаток кипятят в 150 мл ДМФА, горячий раствор фильтруют и охлаждают. Выпавший осадок отделяют, получают 0,45 г (30%) бисазопроизводного XVI. Маточный раствор концентрируют в вакууме до 1/3 объема, охлаждают, отфильтровывают осадок смеси моноазопроизводных VII и VIII, 0,43 г (39%) (масс-спектр, *m/z* 379).

Азокраситель IX и 5-[4-(4-[4-*n*-пентилпиперазинил-1]фенил)азофенил]-2-фенилпиримидин (XX). К смеси 1,0 г (4,3 ммоль) N-амил-N'-фенилпиперазина, 2,5 мл уксусной кислоты, 2,1 г ацетата натрия и 5 мл воды, добавляют по каплям в течение 5 ч при температуре 0...5 °С при перемешивании раствор соли диазония IVa, полученный из 0,5 г (2,0 ммоль) соединения IV, перемешивают 10 ч при этой температуре, затем сутки при комнатной температуре. Реакционную

смесь нейтрализуют 10% раствором NaOH и насыщенным раствором  $\text{NaHCO}_3$ , отфильтровывают, промывают водой, получают 0,5 г смеси продуктов. Смесь хроматографируют на колонке с  $\text{SiO}_2$  (элюенты последовательно: пентан—хлороформ, 1 : 1, 1 : 3, хлороформ), получая 50 мг соединения и 80 мг (8,5%) смеси моноазокрасителей IX, XX и бифенилпроизводных XXII и XXIII в соотношении (9 : 9 : 1 : 1). Масс-спектры высокого разрешения  $M^+$  490,2780, вычислено для соединений IX и XX,  $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{N}_6$ ,  $M$  490,2844 и  $M^+$  462,2761, вычислено для соединений XXII и XXIII,  $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{N}_4$ ,  $M$  462,2783. УФ спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ): 318 (4,37), 420 нм (4,49).

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда и Правительства России, грант NQN300.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ivashchenko A. V.* // *Dichroic Dyes for Liquid Crystal Displays*. — Boca Raton; Ann Arbor; London; Tokyo: CRC Press, 1994.
2. *Wu S., Margerum J. D., Ho M., Fung B. M.* // *Appl. Phys. Lett.* — 1994. — Vol. 64. — P. 2191.
3. Дихроичные красители для жидкокристаллических дисплеев. Сер. Анилиноокрасочная промышленность / Обз. инф. МНПО «НИОПиК» — М.: НИИТЭХИМ, 1987. — 43 с.
4. *Pat. Appl. 76633 Eur.* / *M. Kaneko, T. Ozawa, T. Yoneyama, S. Imazeki, A. Mucoh, M. Sato.* // *C. A.* — 1983. — Vol. 99. — 46062.
5. *Pat. Appl. 98522 Eur.* / *M. Kaneko, T. Yoneyama, J. Iwanami, S. Imazeki, A. Mukoo, M. Sato.* // *C. A.* — 1984. — Vol. 100. — 148633.
6. Михалева М. А., Игонина Г. А., Лазарева В. Т., Румянцев В. Г., Мамаев В. П. // *ХГС.* — 1993. — № 2. — С. 209.
7. Гандельсман Л. З., Шеляженко С. В., Нечитайло Л. А., Филалков Ю. А., Плюснина Т. С. // *Укр. хим. ж.* — 1988. — Т. 54. — С. 608.
8. *Houben-Weyl. Methoden der Organischen Chemie.* — Stuttgart; New York: Georg Thieme Verlag, 1990. — Bd E 16a/2. — S. 1052.
9. *De Tar D. F., Turetzky M. N.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1955. — Vol. 77. — P. 1745.
10. *Galli C.* // *Chem. Rev.* — 1988. — Vol. 88. — P. 765.
11. *Gies H., Pfeil E.* // *Lieb. Ann.* — 1952. — Bd 578. — S. 11.
12. *Nishiyama R.* // *Tetrah. Lett.* — 1967. — N 15. — P. 1403.
13. *Gorvin J. H.* // *J. Chem. Soc.* — 1951. — N 7. — P. 1693.
14. *Takagishi I., Hashida Y., Matsui K.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* — 1979. — Vol. 52. — P. 2635.
15. *Winter G., Hartung H., Brandt W., Jaskolski M.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* — 1987. — Vol. 150b. — P. 289.
16. *Takenaka S., Hirobata T., Kusabayashi S.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* — 1985. — Vol. 58. — P. 1079.
17. Боровик В. П., Семиколонов В. А., Мамаев В. П. // *Изв. Сибирского отд. АН СССР. Сер. хим. наук.* — 1988. — Вып. 4. — С. 94.
18. Боровик В. П., Шадрин А. И., Мамаев В. П. // *Сибирский хим. журн.* — 1991. — Вып. 6. — С. 77.
19. Боровик В. П., Барам С. Г., Козлова Е. Ю., Мамаев В. П. // *Изв. Сибирского отд. АН СССР. Сер. хим. наук.* — 1985. — Вып. 5. — С. 97.
20. *Wagner R. M., Jutz C.* // *Chem. Ber.* — 1971. — Bd 104. — S. 2975.