

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

### ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СТЕРЖНЕОБРАЗНЫЕ АЗОКРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ АМИНОФЕНИЛПИРИМИДИНОВ

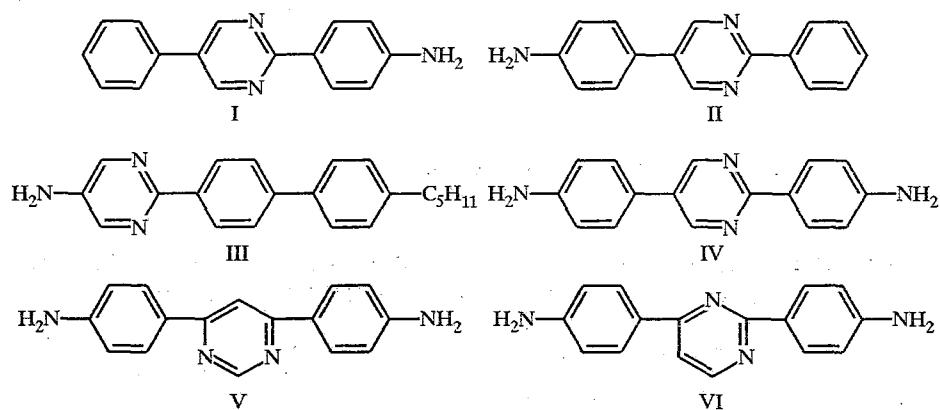
Синтезированы стержнеобразные трехкольчные моно- и бисазокрасители на основе аминопроизводных арилпириимидинов и N,N-диалкиланилинов или *n*-нитрозо-N,N-диалкиланилинов. Показано, что процесс азосочетания диазониевой соли, полученной из 2,5-бис(*n*-аминофенил)пириимидина, сопровождается де-диазонизацией 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 спайсорные 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 арилазопириимидины со стержнеобразной структурой, не содержащие донорных группировок в пириимидиновом кольце, являются малоизученным классом соединений. Исследованные ранее производные пириимидинового ряда в качестве дихроичных красителей в жидкокристаллической матрице — 2-арил-5-арилазопириимидины [1] и 5-арил-2-(арилазоарил)пириимидины [4, 5] — обладают высокими значениями параметров порядка, в то время как изомерные последним 5-арил-2-арилазопириимидины характеризуются более низкими параметрами порядка и существенными гипсохромными сдвигами длинноволнового максимума поглощения в УФ спектрах [6].

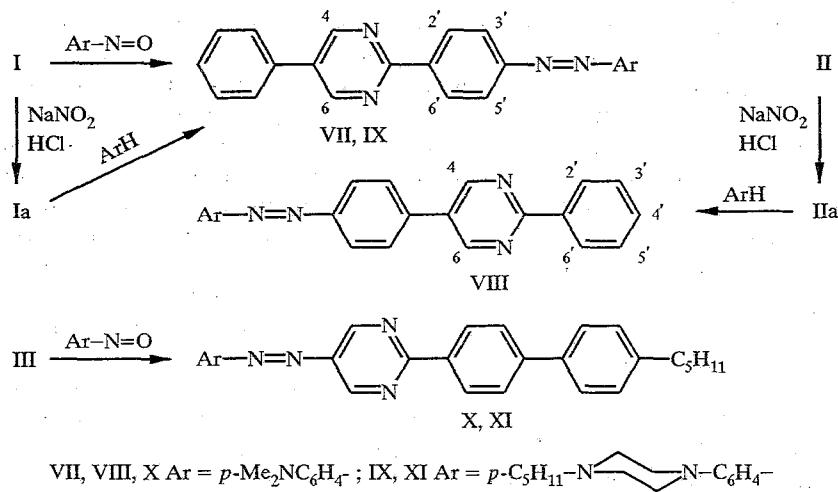
Бисазокрасители по сравнению с монопроизводными имеют меньшую устойчивость к УФ свету и худшую растворимость в жидкокристаллической матрице, но вследствие более высокой геометрической анизотропии обладают хорошими параметрами порядка и более длинноволновым поглощением в УФ области [1, 3]. В ряду бисазокрасителей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

Продолжая работу по синтезу и изучению свойств азопроизводных арилпириимидинов [6], мы синтезировали трехкольчные моно- и бисазоарилпириимидины на основе аминопроизводных арилпириимидинов I—VI и сопоставили их оптические и мезоморфные свойства со свойствами известных двухкольчных азопроизводных пириимидина.

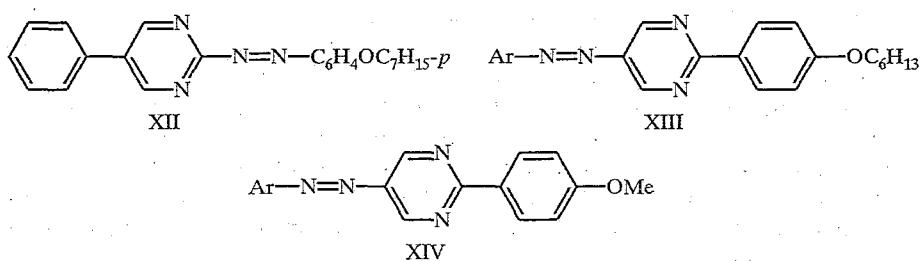
Сочетанием солей диазония Ia и Pa, полученных из 2-(*n*-аминофенил)-5-фенил- (I) и 5-(*n*-аминофенил)-2-фенилпириимидинов (II), с диметиланилином или N-пентил-N'-фенилпиперазином синтезированы аминоазокрасители VII, VIII, IX. Соединение IX было получено также взаимодействием аминофенилпириимидина I с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



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



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



Наличие фениленового мостика между азогруппой и положением 5 пиримидинового кольца (трехкольчатаая система соединения VIII) приводит к гипсохромному сдвигу полосы поглощения по сравнению не только с трехкольчательным изомерным остовом соединения X, но и с двухкольчательной системой 5-азопиримидина (соединения XIII и XIV). Ранее было отмечено аномально низкое положение полосы поглощения в УФ спектре двухкольчательных 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 трехкольчательной 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.

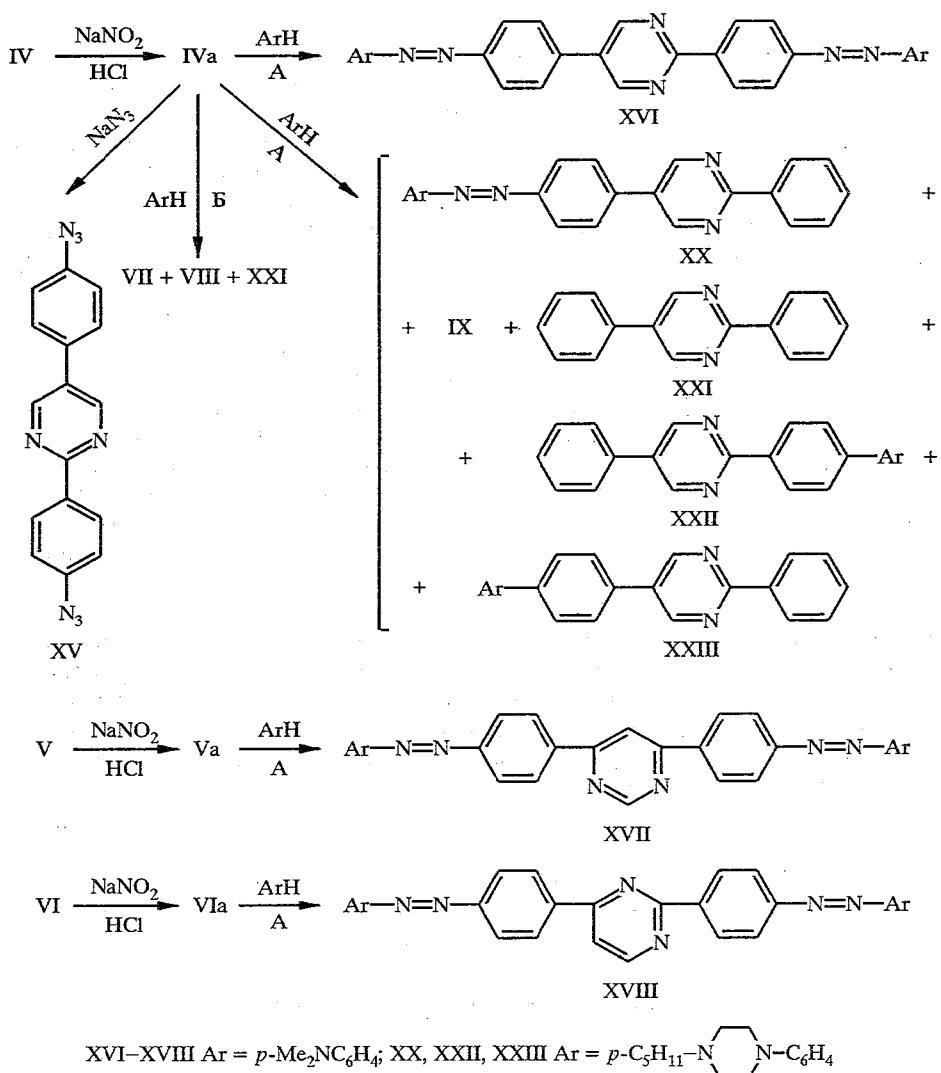
Диазотирование 2,5-бис(*n*-аминофенил)пиримидина (IV) в смеси уксусная кислота—HCl приводит к получению бисдиазониевой соли IVa, что было подтверждено взаимодействием последней с азидом натрия и образованием с высоким выходом 2,5-бис(*n*-азидофенил)пиримидина (XV). Поведение же соли диазония IVa при 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      | $\lambda_{\max}$ , нм | $\lg \epsilon$ |
|--------------------------------------|-------------------|-----------------------|----------------|
| Двухкольчательныеmonoазопроизводные  |                   |                       |                |
| XII                                  | CHCl <sub>3</sub> | 370                   | 4,44           |
| XIII                                 | CHCl <sub>3</sub> | 454                   | 4,53           |
| XIV                                  | CHCl <sub>3</sub> | 444                   | 4,66           |
| Трехкольчательные monoазопроизводные |                   |                       |                |
| 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           |
| Трехкольчательные бисазопроизводные  |                   |                       |                |
| XVI                                  | CHCl <sub>3</sub> | 460*,<br>480          | —<br>4,81      |
| XVII                                 | ДМФА              | 470                   | 4,80           |
| XVIII                                | ДМФА              | 470                   | 4,83           |

\* Для насыщенного раствора.



При добавлении бисдиазониевой соли IVa к диметиланилину («обратный порядок» смешения реагентов, условия А) с высоким выходом был получен бисазокраситель XVI.

Аналогично при diazotировании соединений V и VI и последующем сочетании с диметиланилином были получены бисазокрасители XVII и XVIII. В этих же условиях взаимодействие бисдиазониевой соли IVa с N-пентил-N'-фенилпiperазином, протекающее очень медленно, не приводило к образованию 2,5-бис{4-[4-(4-н-амилпiperазинил-1)фенил]азофенил}пиридинина (XIX). Из сложной смеси продуктов была выделена смесь двухmonoазопроизводных в соотношении ~1 : 1 (по данным спектров ПМР), одно из которых было идентифицировано как соединение IX, а другое — как изомерное ему соединение XX. Кроме того, был получен 2,5-дифенилпиридин (XXI) как продукт дезаминирования соединения IV. При очистке смеси соединений (IX + XX) было обнаружено также присутствие трудноразделимых продуктов, для которых на основании данных масс-спектра и спектра ПМР можно предположить строение изомерных соединений — 2-[4-(4-пентилпiperазинил-1)би-фенилил-4']-5-фенилпиридинина (XXII) и 5-[4-(4-пентилпiperазинил-1)бифенилил-4']-2-фенилпиридинина (XXIII).

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

Как и следовало ожидать, при прямом порядке смешения реагентов были получены сложные реакционные смеси. Так, из бисдиазониевой 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 <sub>пл</sub> , °C*            | Брутто-формула                                   | Найдено, %   |              |              | Выход, % |
|------------|----------------------------------|--|--------------|--------------|--------------|----------|
|            |                                  |  | С            | Н            | Н            |          |
| I          | 199...201                        | C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub>   | 77,9<br>77,7 | 5,18<br>5,30 | 17,1<br>17,0 | 94       |
| II         | 162...168                        | C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub>   | 78,1<br>77,7 | 5,19<br>5,30 | 17,2<br>17,0 | 93       |
| III        | 200...202                        | C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub>   | 79,2<br>79,5 | 7,35<br>7,30 | 13,2<br>13,2 | 85       |
| VII        | 308...310 N...<br>...320 I разл. | C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub>   | 76,0<br>76,0 | 5,54<br>5,58 | 18,5<br>18,5 | 60       |
| VIII       | 280 N...300 I                    | C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub>   | 75,2<br>76,0 | 5,76<br>5,58 | 18,3<br>18,5 | 41       |
| IX         | 222 S...235 N > 280<br>разл.     | C <sub>31</sub> H <sub>34</sub> N <sub>6</sub>   | 75,9<br>75,9 | 7,05<br>6,98 | 16,8<br>17,1 | 33       |
| X          | 225...350 N                      | C <sub>29</sub> H <sub>31</sub> N <sub>5</sub>   | 77,4<br>77,5 | 7,02<br>6,95 | 14,7<br>15,6 | 76       |
| XI         | 302...306                        | C <sub>36</sub> H <sub>44</sub> N <sub>6</sub>   | 77,1<br>77,1 | 7,96<br>7,91 | 15,0<br>15,0 | 77       |
| XIV        | 198...200                        | C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O | 68,6<br>68,7 | 5,75<br>6,07 | 21,0<br>21,3 | 30       |
| XV         | > 100 разл.                      | C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>8</sub>   | 61,4<br>61,1 | 3,07<br>3,21 | 35,6<br>35,6 | 94       |
| XVI        | 310...315 разл.                  | C <sub>32</sub> H <sub>30</sub> N <sub>8</sub>   | 72,9<br>73,0 | 5,76<br>5,74 | 20,9<br>21,3 | 80       |
| XVII       | 280...283                        | C <sub>32</sub> H <sub>30</sub> N <sub>8</sub>   | 72,9<br>73,0 | 5,93<br>5,74 | 20,8<br>21,3 | 80       |
| XVIII      | 314...318                        | C <sub>32</sub> H <sub>30</sub> N <sub>8</sub>   | 72,8<br>73,0 | 5,84<br>5,74 | 20,9<br>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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

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         | H-пирим                             |                                    | Наром                                      |  |  | Налип*   |   |
|---------------------|----------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--|--|--|--|---|
|                     |                      | H-2 и H-5                           | H-4, H-6                           | Het-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —        | —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —NAlk <sub>2</sub> —p | другие H   | —NAlk <sub>2</sub>   | —C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>                 |
|                     |                      |                                     |                                    | H-2', H-6', д                              | H-m, д<br>( $J = 9,0$ Гц)                            |  |  |   |
| VII                 | CF <sub>3</sub> COOH | —                                   | 9,57 (2H, с)                       | 8,62 (2H, 9,0 F <sub>п</sub> )             | 7,36 (2H)  | 7,67...8,23 (9H, м)  | 3,71 (6H, с, CH <sub>3</sub> )                                 | —   |
| VIII                | CF <sub>3</sub> COOH | —                                   | 9,65 (2H, с)                       | 8,45 (2H, д, д, 7,5 и 1,5 F <sub>п</sub> ) | 7,30 (2H)  | 7,74...8,22 (9H, м)  | 3,67 (6H, с, CH <sub>3</sub> )                                 | —   |
| IX                  | CDCl <sub>3</sub>    | —                                   | 9,02 (2H, с)                       | 8,60 (2H, 8,5 F <sub>п</sub> )             | 6,96 (2H)  | 7,97 (2H, д, 8,5 F <sub>п</sub> ), 7,91 (2H, д, 9,0 F <sub>п</sub> ), 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, с)                       | 8,65 (2H, 9,0 F <sub>п</sub> )             | 7,31 (2H), 7,35 (2H)                                 | 7,99...8,29 (10II, м)  | 3,73 (6H, с, CH <sub>3</sub> ), 3,69 (6H, с, CH <sub>3</sub> ) | —   |
| XVII                | CF <sub>3</sub> COOH | 9,50 (1H, с), 8,77 (1H, с)          | —                                  | 8,50 (4H, 9,0 F <sub>п</sub> )             | 7,37 (4H)  | 7,93...8,29 (8H, м)  | 3,73 (12H, с, CH <sub>3</sub> )                                | —   |
| XVIII               | CF <sub>3</sub> COOH | 8,39 (1H, д), (3,5 F <sub>п</sub> ) | 8,94 (1H, д) (3,5 F <sub>п</sub> ) | 8,71 (4H, 9 F <sub>п</sub> )               | 7,32 (4H)  | 7,95...8,27 (8H, м)  | 3,72 (12H, с, CH <sub>3</sub> )                                | —   |
| XX* <sup>2</sup>    | CDCl <sub>3</sub>    | —                                   | 9,07, с                            | 8,48, м                                    | 6,96   | 7,74 (1H, д, 8,5 F <sub>п</sub> ), 7,97 (1H, д, 8,5 F <sub>п</sub> ), 7,89 (1H, д, 9,0 F <sub>п</sub> ), 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 с                             | 8,49 (8,5 F <sub>п</sub> )                 | 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 с                             | 8,48 м                                     | 6,99   | 7,65...7,48 м  |  | 2,43 (2H, т), 1,60...1,31 (6H, м), 0,90 (3H, т) |

<sup>\*2</sup> Для сигналов пиразинового 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>\*3</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 диазотирования 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 дедиазонизации диазониевых солей в присутствии кислот [9, 11, 12]. Реакция дедиазонизации 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 фенилпiperазина благоприятствуют, по-видимому, протеканию побочных реакций разложения в процессе азосочетания.

В УФ спектрах поглощения бисазокрасителей XVI—XVIII наблюдается батохромное 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 нематики 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 КВг, 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*-пентильтифенилил-4')пиримидин (III). К смеси 1,0 г (3,3 ммоль) гидрохлорида 4'-*n*-пентильтифениламида и 0,57 г (4,1 ммоль) натриевой соли нитромалондиальдегида 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*-пентильтифенилил-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)пiperазин. К смеси 9,9 г (43 ммоль) N-пентил-N'-фенилпiperазина, 34 мл конц. HCl и 41 г льда добавляют по каплям при 5 °C раствор 3,3 г (48 ммоль) NaNO<sub>2</sub> в 34 мл воды, перемешивают при этой температуре 0,5 ч, добавляют насыщенный раствор NaHCO<sub>3</sub> до выпадения зеленого осадка гидрохлорида нитрозопроизводного, добавляют 60 мл эфира, нейтрализуют раствором NaHCO<sub>3</sub> 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<sub>2</sub> (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<sub>2</sub> удаляют добавлением мочевины. Полученные растворы используют при сочетании с ароматическими аминами по способам А и Б.

Получение диазониевой соли IVa в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворяют 1,4 г (20 ммоль) NaNO<sub>2</sub> в 20 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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<sub>2</sub> хлороформом. Получают азокрасители VII или VIII.

2-[4-(4-[4-*n*-Пентиlpiperazinil-1]фенил)азофенил]-5-фенилпиримидин (IX). Условия А. К раствору 1,0 г (4,4 ммоль) N-амил-N'-фенилпiperазина 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<sub>3</sub>, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и хроматографируют на колонке с SiO<sub>2</sub>, последовательно выделяя фракции: 1) элюенты 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) (элюенты пентан—хлороформ, 3 : 5, затем 1 : 5) неидентифицированные примеси; 3) (элюенты 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)пiperазина 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*-Пентилбифенил-4')-5-(4-диметиламинофенилазо)пирамидин (X).** Смесь 0,4 г (1,26 ммоль) пирамидина 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*-Пентилбифенил-4')-5-[4-(4-*n*-пентилпiperазинил-1)фенилазо]пирамидин (XI)** получают аналогично соединению X из пирамидина III и N-пентил-N'-(*n*-нитрозофенил)пiperазина.

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

**2,5-Бис(*n*-азидофенил)пирамидин (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 (КBr): 2105, 2145  $\text{cm}^{-1}$  (N<sub>3</sub>).

**2,5-Бис[4-(*n*-диметиламинофенил)азофенил]пирамидин (XVI), 4,6-бис[4-(*n*-диметиламинофенил)азофенил]пирамидин (XVII), 2,4-бис[4-(*n*-диметиламинофенил)азофенил]-пирамидин (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 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: 1) (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,  $\lambda_{\text{макс}}$  (lg ε): (CHCl<sub>3</sub>) 438 нм (4,16).

**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% раствора 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: 1) (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,  $\lambda_{\text{макс}}$  (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 дифенилпирамидина 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-*n*-пентилпiperазинил-1)фенил]азофенил]-2-фенил-пирамидин (XX).** К смеси 1,0 г (4,3 ммоль) N-амил-N'-(*n*-фенилпiperазина, 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 NaHCO<sub>3</sub>, отфильтровывают, промывают водой, получают 0,5 г смеси продуктов. Смесь хроматографируют на колонке с SiO<sub>2</sub> (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<sup>+</sup> 490,2780, вычислено для соединений IX и XX, C<sub>31</sub>H<sub>34</sub>N<sub>6</sub>, M 490,2844 и M<sup>+</sup> 462,2761, вычислено для соединений XXII и XXIII, C<sub>31</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>, M 462,2783. УФ спектр (CHCl<sub>3</sub>),  $\lambda_{\text{max}}$  (lg ε): 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. Анилинокрасочная промышленность / Обз. инф. МНПО «НИОПиК» — М.: НИИТЭХИМ, 1987. — 43 с.
4. Pat. Appl. 76633 Eur. / M. Kaneko, T. Ozawa, T. Yoneyama, S. Imazeki, A. Muroh, 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. Михалеева М. А., Игонина Г. А., Лазареева В. Т., Румянцев В. Г., Мамаев В. П. // ХГС. — 1993. — № 2. — С. 209.
7. Гандельсман Л. З., Шеляженко С. В., Нечитайло Л. А., Фиалков 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., Семиколенов В. А., Мамаев В. П. // Изв. Сибирского отд. АН СССР. Сер. хим. наук. — 1988. — Вып. 4. — С. 94.
18. Боровик В. П., Шадрина 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.