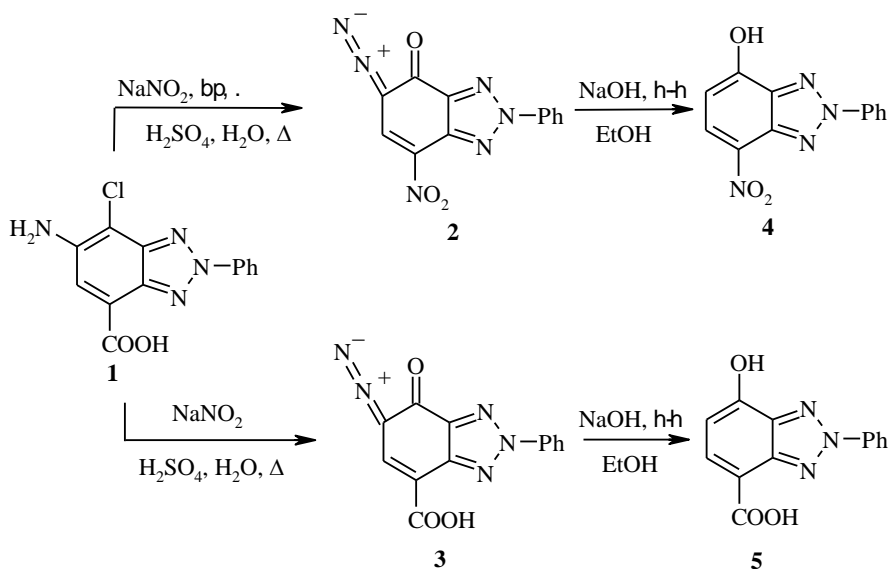


НОВЫЙ СИНТЕЗ 4-ГИДРОКСИ-2-ФЕНИЛ-2Н-БЕНЗОТРИАЗОЛОВ

Ключевые слова: 6-амино-2-фенил-7-хлор-2Н-бензотриазол-4-карбоновая кислота, 4-гидрокси-7-нитро-2-фенил-2Н-бензотриазол, 7-гидрокси-2-фенил-2Н-бензотриазол-4-карбоно-вая кислота, диазотирование.

Мы установили, что при диазотировании 6-амино-2-фенил-7-хлор-2Н-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (**1**) в водной серной кислоте с использованием большого избытка NaNO_2 и последующей выдержке при кипении образуется 5-диазо-7-нитро-2-фенил-2Н-бензотриазол-4-он (**2**). При диазотировании эквимоллярным количеством NaNO_2 из соединения **1** получается 6-диазо-7-окси-2-фенил-2Н-бензотриазол-4-карбоновая кислота (**3**). Действием гидроксида натрия в водном этаноле на хинондиазиды **2** и **3** синтезированы 7-нитро-2-фенил-2Н-бензотриазол-4-ол (**4**) и 7-гидрокси-2-фенил-2Н-бензотриазол-4-карбоновая кислота (**5**) соответственно.

Для соединения **4** сигналы в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C отнесены с использованием двухмерных гетероядерных методик HSQC и HMBC.



Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на приборе Bruker DRX-500 (500 и 125 МГц соответственно) в DMSO-d_6 при 30 °С. Двухмерные спектры HSQC и HMBC получены с применением градиентной методики.

5-Диазо-7-нитро-2-фенил-2Н-бензотриазол-4-он (2). К охлажденной до 20 °С суспензии 1.00 г (3.47 ммоль) 6-амино-2-фенил-7-хлор-2Н-бензотриазол-4-карбоновой кислоты **1** в 16 мл воды и 20 мл 95% серной кислоты порциями приливают раствор 4.00 г (58 ммоль) нитрита натрия в 20 мл воды, контролируя, чтобы оксиды азота выделялись не слишком бурно. Через 15 мин реакцию доводят до кипения, выдерживают 1.5 ч, охлаждают, выливают на лед, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Выход 0.31 г (32%), т. пл. 220–222 °С (разл.). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 2160 ($=\text{N}^+=\text{N}^-$); 1540, 1344 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 9.11 (1H, с, 6-H); 8.20 (2H, м, 2'-, 6'-H); 7.61 (3H, м, 3'-, 4'-, 5'-H). Масс-спектр, m/z : $[\text{M}]^+$ 282. Найдено, %: С 51.03; Н 2.19; N 29.74. $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_3$. Вычислено, %: С 51.07; Н 2.14; N 29.78.

6-Диазо-7-окси-2-фенил-2Н-бензотриазол-4-карбоновая кислота (3). К охлажденной до 20 °С суспензии 1.00 г (3.47 ммоль) соединения **1** в 16 мл воды и 20 мл 95% серной кислоты порциями приливают раствор 0.24 г (3.47 ммоль) нитрита натрия в 20 мл воды. Через 15 мин реакцию доводят до 60 °С, выдерживают 1.5 ч, выливают на лед, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Выход 0.50 г (52%), т. пл. 185–186 °С (разл.). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 2148 ($=\text{N}^+=\text{N}^-$); 1700 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м. д.: 8.45 (1H, с, 5-H); 8.20 (2H, м, 2'-, 6'-H); 7.61 (3H, м, 3'-, 4'-, 5'-H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 172.0 (7-C); 164.6 ($\underline{\text{COOH}}$); 148.0 (8-C); 141.8 (9-C); 140.0 (1'-C); 132.7 (5-C); 130.9 (3'-, 5'-C); 130.6 (4'-C); 121.0 (2'-, 6'-C); 109.9 (4-C); 84.4 (6-C). Масс-спектр, m/z : $[\text{M}]^+$ 281. Найдено, %: С 55.56; Н 2.54; N 24.74. $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_3$. Вычислено, %: С 55.52; Н 2.51; N 24.90.

4-Гидрокси-7-нитро-2-фенил-2Н-бензотриазол (4). К раствору 0.50 г (1.77 ммоль) соединения **2** в 100 мл этилового спирта прибавляют 5 мл 50% раствора NaOH и нагревают до кипения. Через 1 ч реакцию доводят до слабокислой среды 10% HCl , полученный осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Выход 0.17 г (38%), т. пл. 211–212 °С. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3616, 3428 (OH); 1530, 1356 (NO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.45

(1H, д, $J = 7.0$, 6-H); 8.32 (2H, м, 2'-, 6'-H); 7.63 (3H, м, 3'-, 4'-, 5'-H); 6.85 (1H, д, $J = 7.0$, 5-H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 157.2 (4-C); 139.9 (9-C); 139.2 (1'-C); 138.2 (8-C); 131.3 (6-, 4'-C); 130.1 (3'-, 5'-C); 128.6 (7-C); 120.7 (2'-, 6'-C); 107.4 (5-C). Масс-спектр, m/z : $[\text{M}]^+$ 256. Найдено, %: С 56.13; Н 3.08; N 21.81. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: С 56.25; Н 3.15; N 21.87.

7-Гидрокси-2-фенил-2Н-бензотриазол-4-карбоновая кислота (5). Получают аналогично соединению **4** из 0.5 г (1.78 ммоль) соединения **3** в 100 мл этилового спирта и 5 мл 50% NaOH. Соединение перекристаллизовывают из разбавленной уксусной кислоты. Выход 0.15 г (33%), т. пл. 203–204 °С. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1685 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 11.60 (1H, уш. с, OH); 8.32 (2H, м, 2'-, 6'-H); 8.04 (1H, д, $J = 7.8$, 5-H); 7.65 (3H, м, 3'-, 4'-, 5'-H); 6.81 (1H, д, $J = 7.8$, 6-H). Масс-спектр, m/z : $[\text{M}]^+$ 255. Найдено, %: С 61.23; Н 3.48; N 16.43. $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: С 61.18; Н 3.55; N 16.46.

Г. Л. Артамонов, В. П. Первалов

*Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева,*

Поступило в редакцию 17.10.2003

*Москва 125047
e-mail: sark@muctr.edu.ru*

ХГС. – 2004. – № 4. – С. 631
