

ПРОИЗВОДНЫЕ ИМИДАЗОЛА

Х. СИНТЕЗ И МАСС-СПЕКТРЫ БРОМПРОИЗВОДНЫХ ЗАМЕЩЕННОГО 4(5)-ФЕНИЛИМИДАЗОЛА

А. Г. ТОРОСЯН, Р. Г. МИРЗОЯН и М. А. ИРАДЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

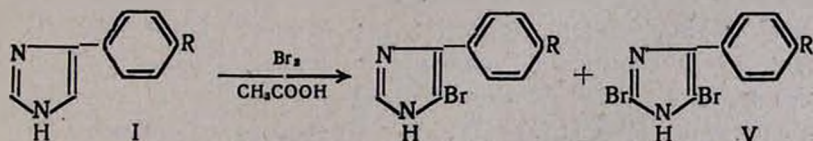
Поступило 3 IX 1976

Показано, что при бромировании 4(5)-(4-метокси-, 4-бром-, 4-нитрофенил)имидазолов атом брома вступает в гетеродикл. Методом масс-спектрометрии доказана структура полученных бромпроизводных.

Рис. 1, табл. 1, библи. ссылок 6.

Известно, что бромирование 4(5)-замещенных имидазолов эквивалентным количеством брома протекает с преимущественным образованием 5(4)-бромпроизводных [1,2]. Взаимодействие 4(5)-фенилимидазола с бромом приводит в основном к 4(5)-фенил-5(4)-бромимидазолу [3].

Нами исследовано бромирование 4(5)-(4-метокси-, 4-бром-, 4-нитрофенил)имидазолов в уксусной кислоте.



$R = \text{CH}_3\text{O}$ (II), Br (III), NO_2 (IV).

Независимо от природы заместителя в I атом брома вступает в гетеродикл с образованием смеси моно- и дибромзамещенных имидазолов.

Основность бромзамещенных производных имидазола понижена по сравнению с аналогами, не содержащими бром. III и IV плохо растворимы в соляной и уксусной кислотах. В отличие от них II растворяется в кислой среде, однако выделить гидрохлорид не удается.

С целью подтверждения строения бромпроизводных изучены масс-спектры изомерных 4(5)-(4-бромфенил)-(I, $R = \text{Br}$) и 4-фенил-5-бромимидазолов (Ia), а также продуктов бромирования I.

Основной процесс диссоциативной ионизации изомеров I ($R=Br$) и Ia (рис.) связан с элиминированием атома брома с последующим выбросом двух молекул HCN (образование ионов с массами 143, 116 и 89) (рис.). Одна молекула HCN удаляется и до элиминирования атома брома (ион с m/e 195/197). Наряду со сходством масс-спектров изомеров (рис.) наблюдается и существенное отличие, что обусловлено отщеплением молекулы HBr в случае изомера Ia. Ион с m/e 142 ($M-HBr$)⁺ теряет молекулу HCN с образованием иона с массой 115.

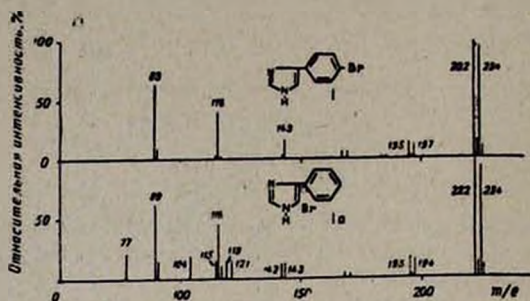


Рис. Масс-спектры соединений I и Ia.

Кроме того, в спектре Ia в отличие от I присутствуют два пика ионов с массами 104 и 119. Последний ион, имеющий элементный состав C_2H_2BrN , может образоваться только в том случае, если атом брома находится в гетероцикле. Наличие в масс-спектре III пиков ионов с массами 115, 119 (121) и 142 доказывает его строение.

Диссоциативная ионизация соединений, содержащих в бензольном заместителе метокси- или нитрогруппы, связана с предварительным распадом этих групп. Молекулярные ионы метоксипроизводных II и V ($R=CH_3O$) последовательно теряют метильный радикал и CO. Образующиеся ионы в случае II элиминируют атом брома и две молекулы HCN, в случае V ($R=CH_3O$) — два атома брома и молекулу HCN.

Фрагментация молекулярного иона V ($R=NO_2$) после распада нитрогруппы (элиминирование NO_2 , NO и CO) в целом аналогична распаду V ($R=CH_3O$).

Для V характерен также процесс выброса молекулы BrCN. В случае метоксипроизводного она элиминируется из иона $(M-Br)^+$, а в случае нитропроизводного — из иона $(M-NO_2)^+$. Отсутствие этого процесса для II, III, IV указывает на то, что и второй атом брома находится в гетероцикле.

В ПМР спектрах бромпроизводных имеются два дублета в области 6—7 м. д. (протоны бензольного кольца) и синглет протона при C_2 в области 6,10 м. д. Для III протоны бензольного кольца дают синглет 5,9 м. д.

Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на масс-спектрометре МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 40 эв и температуре на 20—30° ниже температуры плавления вещества. ПМР спектры сняты на приборе «Varian-T-60» в диметилсульфоксиде (внутренний эталон—ТМС). ТСХ проведена на силуфоле в системе абс. ацетон—петролейный эфир, 1 : 1. Проявление—УФ светом.

Бромирование 4(5)-(4-метоксифенил)имидазола. К раствору 1,74 г (0,01 моля) I ($R=CH_3O$) [4] в 15 мл ледяной уксусной кислоты прикапывают 0,6 мл (0,011 моля) брома, раствор перемешивают 30 мин., добавляют 150 мл воды и выпавший осадок V ($R=CH_3O$) отфильтровывают. Фильтрат подщелачивают, осадок II отфильтровывают. Выход II 1,6 г (63,2%), т. пл. 215—215,5° (из этанола). R_f 0,50. Найдено %: Br 31,87. $C_{10}H_9BrN_2O$. Вычислено %: Br 31,57. ПМР спектр: два дублета с центрами 4,45 и 6,06 м. д., синглет—6,15 м. д.

Выход V ($R=CH_3O$) 0,5 г (15,0%), т. пл. 179—180° (из этанола). R_f 0,60. Найдено %: Br 47,95. $C_{10}H_8Br_2N_2O$. Вычислено %: Br 48,13. ПМР спектр: два дублета с центрами 4,96 и 5,60 м. д.

Таблица

Соединение	М а с с - с п е к т р ы
II	254 (96)*, 252 (100), 239 (53), 237 (50), 211 (26), 209 (28), 173 (6), 157 (7), 146 (17), 130 (6), 129 (8), 119 (43), 104 (12), 103 (20), 102 (14), 77 (32), 76 (40), 75 (12).
III	304 (52), 302 (100), 300 (56), 277 (6), 275 (18), 273 (7), 223 (8), 221 (9), 196 (20), 194 (22), 143 (8), 142 (22), 121 (18), 119 (20), 116 (18), 115 (22), 114 (20), 89 (17), 88 (34), 76 (6).
V ($R=CH_3O$)	334 (54), 332 (100), 330 (50), 319 (30), 317 (49), 315 (32), 291 (14), 289 (25), 287 (15), 226 (18), 224 (20), 172 (22), 171 (8), 157 (25), 146 (17), 145 (10), 135 (21), 134 (10), 130 (7), 129 (20), 119 (34), 116 (9), 115 (4), 114 (8), 103 (20), 102 (28), 91 (8), 90 (6), 89 (4), 77 (20), 76 (23), 75 (9).
V ($R=NO_2$)	349 (60), 347 (100), 345 (63), 319 (22), 317 (37), 315 (23), 303 (10), 301 (22), 299 (11), 291 (6), 289 (12), 287 (7), 222 (31), 220 (34), 196 (13), 194 (14), 169 (28), 167 (30), 161 (4), 141 (25), 140 (12), 137 (7), 115 (25), 114 (54), 102 (14), 101 (11), 88 (8), 87 (34), 74 (13).

* Цифры перед скобками обозначают массу ионов, а в скобках — интенсивность пиков в % от интенсивности максимального пика.

Бромирование 4(5)-(4-бромфенил)имидазола. К раствору 2,24 г (0,01 моля) I ($R=Br$) [5] в 15 мл ледяной уксусной кислоты прикапывают 0,6 мл (0,011 моля) брома, перемешивают 30 мин., добавляют 200 мл воды и выпавший осадок III отфильтровывают. Фильтрат подщелачивают, выпавший осадок отделяют и перемешивают в 40 мл 1 н

раствора едкого натра. Нерастворимый III отфильтровывают. Из филтрат при подкислении соляной кислотой выпадает V ($R=Br$) с примесью III. Выделить V ($R=Br$) в чистом виде этим путем не удастся. Выход III 1,8 г (59,6%), т. пл. 238—239° (из этанола). R_f 0,50. Найдено %: Br 52,40. $C_9H_6Br_2N_2$. Вычислено %: Br 52,92. ПМР спектр: синглет—5,96 м. д. (4 протона), синглет—6,06 м. д.

Бромирование 4(5)-(4-нитрофенил)имидазола. К раствору 1,9 г (0,01 моля) I ($R=NO_2$) [6] в 15 мл ледяной уксусной кислоты прикпывают 0,6 мл брома, перемешивают 30 мин., добавляют 200 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают и перемешивают в 30 мл 0,1 н раствора едкого натра. Осадок IV отфильтровывают, филтрат подкисляют соляной кислотой, осадок V ($R=NO_2$) отделяют и повторно обрабатывают раствором едкого натра. Выход IV 1,7 г (63,4%), т. пл. 250—252° (из уксусной кислоты). R_f 0,50. Найдено %: Br 30,0. $C_9H_6BrN_3O_2$. Вычислено %: Br 29,80. ПМР спектр: два дублета с центрами 6,33 и 6,66 м. д., синглет—6,06 м. д.

Выход V ($R=NO_2$) 0,4 г (21,5%), т. пл. 229—230° (из эфира). R_f 0,58. Найдено %: Br 45,65. $C_9H_5Br_2N_3O_2$. Вычислено %: Br 46,06.

ԻՄԻԴԱԶՈԼԻ ԱՇԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ

X. ՏԵԴԱԿԱԿԱՅ 4(5)-ՖԵՆԻԼԻՄԻԴԱԶՈԼՆԵՐԻ ԲՐՈՄԱՇԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՄԱՍՍ-ՍԳԵԿՏՐՈՄԵՏՐԻԿ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Ա. Գ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Ռ. Հ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ Ե Մ. Ա. ԻՐԱԴՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 4(5)-(4-մետոքսի, 4-բրոմ- և 4-նիտրոֆենիլ)իմիդազոլների բրոմացումը ընթանում է հետերոցիկլի օղակում: Ապացուցված են ստացված բրոմածանցյալների կառուցվածքները:

IMIDAZOLE DERIVATIVES

X. SYNTHESIS AND MASS-SPECTRAL INVESTIGATIONS OF BROMODERIVATIVES OF SUBSTITUTED 4(5)-PHENYLIMIDAZOLES

A. G. TOROSSIAN, R. H. MIRZOYAN and M. A. IRADIAN

Bromination of 4(5)-(4-methoxy, 4-bromo- and 4-nitrophenyl)imidazoles was shown to proceed in the heterocycle ring. The structures of the resulting bromoderivatives have been proved.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. L. Pyman, J. Chem. Soc., 97, 1814 (1910).
2. F. L. Pyman, G. M. Timmis, J. Chem. Soc., 123, 494 (1923).
3. W. G. Forsyth, F. L. Pyman, J. Chem. Soc., 127, 573 (1925).
4. М. А. Ирадян, А. Г. Торосян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 27, 337 (1974).
5. G. P. Ellis, C. Epstein, C. Fitzmaurice, L. Golberg, G. H. Lord, Pharm. Pharmacol., 16, 801 (1964).
6. М. А. Ирадян, А. Г. Торосян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 30, 756 (1977).