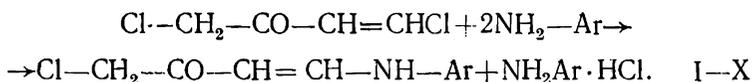


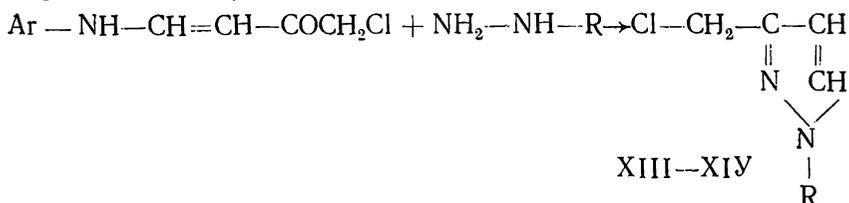
РЕАКЦИЯ ХЛОРМЕТИЛ- β -ХЛОРВИНИЛКЕТОНА И α -ХЛОРМЕТИЛВИНИЛКЕТОНА С АМИНАМИ

И. В. Мерепа

Для развития исследований реакций β -хлорвинилкетонатов с аминами [1—3] и синтеза специфических физиологически активных веществ были осуществлены реакции хлорметил- β -хлорвинилкетона и α -хлорметилвинилкетона с некоторыми аминами. Установлено, что реакция хлорметил- β -хлорвинилкетона с первичными ароматическими аминами, проводимая в органических растворителях (спирт, эфир, бензол, толуол), при обычных условиях или непродолжительном нагревании, независимо от природы растворителя, проходит по типу нуклеофильного замещения винильного хлора на аминопроизводные. В результате с высокими выходами образуются кристаллические хлорметил- β -ариламиновинилкетоны (I—X, табл. 1):



Лучшие результаты получаются при проведении реакции в спирте и использовании избытка амина, необходимого для связывания образующегося в ходе реакции хлористого водорода. Хлорметил- β -ариламиновинилкетоны I—X хорошо кристаллизуются из спирта, нитрометана, имеют четкие температуры плавления, их ИК-спектры содержат полосы карбонильной группы с частотой 1690 см^{-1} и этиленовой связи с частотой 1610 $^{-1}$, полоса поглощения связи NH проявляется в области 3260—3214 см^{-1} . В спектрах ПМР присутствуют два дублета с константой спин-спинового взаимодействия 7—8 Гц, по величине которой можно предположить, что хлорметил- β -ариламиновинилкетоны имеют *цис*-конфигурацию. Кривые УФ-спектров данных соединений содержат два максимума поглощения в области 226—235 и 340—350 нм. Хлорметил- β -хлорвинилкетон гладко взаимодействует и с вторичными аминами. Так, в результате реакции с морфолином и пиперидином в эфире получены соответствующие хлорметил- β -диалкиламиновинилкетоны (XI—XII, табл. 1), которые представляют собой маслообразные жидкости, не поддающиеся перегонке даже при пониженном давлении, а при длительном хранении изменяются. Однако из эфирного раствора после упаривания эфира в вакууме соединения XI—XII получают практически в чистом виде. В α -аминокетонах и β -аминовинилкетонах основные свойства аминогруппы не проявляются [1], что отмечено и для полученных аминovinилкетонов I—XII, которые также не вступают в реакцию диенового синтеза, что объясняется сопряжением электронной пары азота и карбонильной группы. Для определения реакционной способности кетонной группы хлорметил- β -ариламиновинилкетонов I—X было изучено взаимодействие последних с производными гидразина в различных по полярности растворителях. Оказалось, что при смешении хлорметил- β -ариламиновинилкетонов с 2,4-динитрофенилгидразином (ДНФГ) или *n*-нитрофенилгидразином в концентрированной или разбавленной серной кислоте ариламиногруппы замещаются на арилгидразин с дальнейшей циклизацией получающегося гидразона и образованием производных пиразола (XIII—XIV):



XIII—XIV

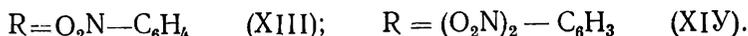
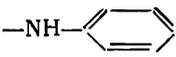
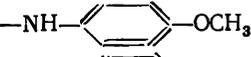
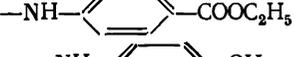
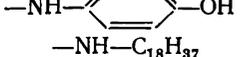
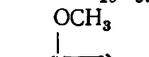
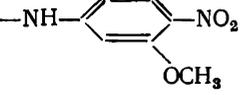
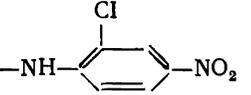
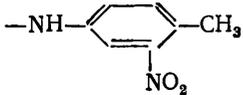
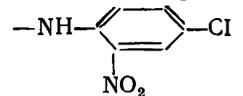
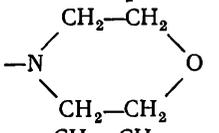
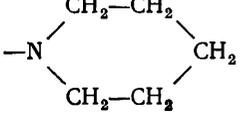


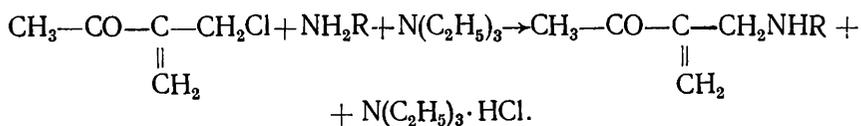
Таблица 1

Хлорметил-β-ариламиновинилкетоны Cl-CH₂-CO-CH=CH-R

Соединение	R	Выход, %	T _{пл.} , °C	Растворитель кристаллиз
I		68,5	117	Спирт
II		80,3	115—116	»
III		70	140	»
IV		67	131	»
V		66	142—143	»
VI		65	139—143	»
VII		73	148—150	Нитромет
VIII		80	166—167	»
IX		60	135—137	»
X		66	162—163	»
XI		70	—	
XII		75	—	

Эти же производные пиразола XIII, XIV получают и при реакции хлорметил-β-хлорвинилкетона с 2,4-ДНФГ и *n*-нитрофенилгидразином, что подтверждает приведенную выше схему реакции соединений I—X с арилпроизводными гидразина. При нагревании же хлорметил-β-фениламиновинилкетона с 2,4-ДНФГ в хлороформе получен соответствующий гидразон (XV).

Аналогично хлорметил-β-хлорвинилкетону реагирует с аминами в сухом бензоле или толуоле метил-α-хлорметилвинилкетон, однако реакция идет лучше при нагревании и в присутствии триэтиламина. В результате этим путем с хорошим выходом получен ряд замещенных ацилаллиламинов (XVI—XXI) (табл. 2):

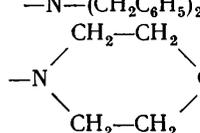


XVI—XXI

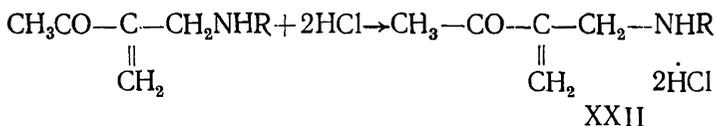
Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
Cl	N		Cl	N
18,35; 18,11	7,32; 7,40	C ₁₀ H ₁₀ ClNO	18,16	7,18
15,87; 15,92	6,38; 6,49	C ₁₁ H ₁₂ ClNO ₂	15,71	6,21
14,37; 14,52	11,48; 11,32	C ₁₀ H ₉ ClN ₂ O ₃	14,73	11,64
12,58; 12,68	5,31; 5,15	C ₁₃ H ₁₄ ClNO ₃	12,71	5,0
16,76; 16,87	6,37; 6,52	C ₁₀ H ₁₁ ClNO ₂	16,67	6,58
9,70; 9,86	3,50; 3,53	C ₂₂ H ₄₂ ClNO	9,53	3,76
11,94; 12,06	9,09; 9,36	C ₁₂ H ₁₃ ClN ₂ O ₅	11,79	9,30
25,92; 26,05	9,90; 10,13	C ₁₀ H ₈ Cl ₂ N ₂ O ₃	25,78	10,18
14,08; 14,20	11,10; 11,23	C ₁₁ H ₁₁ ClN ₂ O ₃	13,92	10,99
25,70; 26,01	10,13; 10,25	C ₁₀ H ₈ Cl ₂ N ₂ O ₃	25,77	10,18
18,60; 18,95	7,38; 7,52	C ₉ H ₁₂ ClNO ₂	18,79	7,42
18,40; 18,50	7,02; 7,12	C ₉ H ₁₄ ClON	18,88	7,44

Таблица 2

Ацилаллиламины $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_2}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{R}$

Соединение	R	Выход, %	T _{кип.} °C (P, мм)	T _{пл.} °C	Найдено N, %	Брутто-формула	Вычислено, %
XVI	—NHC ₆ H ₅	68	65 (5)	—	8,17; 8,22	C ₁₁ H ₁₃ NO	7,99
XVII	—NH—C ₆ H ₄ COOC ₂ H ₅ -n	57	142—145 (4)	75	5,83; 5,91	C ₁₄ H ₁₇ NO ₃	5,66
XVIII	—NHC ₁₈ H ₃₇	46	—	130	3,82; 3,87	C ₂₄ H ₄₅ NO	3,98
XIX	—N—(C ₆ H ₅) ₂	54	129 (5)	46	5,37; 5,48	C ₁₇ H ₁₇ NO	5,66
XX	—N—(CH ₂ C ₆ H ₅) ₂	41	150 (5)	—	4,89; 5,20	C ₁₉ H ₂₁ NO	5,01
XXI		59	118 (5)	35	8,10; 8,36	C ₉ H ₁₅ NO ₂	8,27

Соединения XVI—XXI — преимущественно жидкие или низкоплавкие твердые вещества желтого цвета, перегоняются без изменения, только при пониженном давлении. В ацилаллиламинах XVI—XXI в отличие от хлорметил-β-ариламиновинилкетонс I—X азот аминогруппы менее сопряжен с карбонилс ацетильной группы и этиленовой связью, поэтому они легко образуют с хлористым водородом устойчивые хлоргидраты, в состав которых входит две молекулы хлористого водорода [4]:



С третичными и некоторыми гетероциклическими аминами хлорметил-β-хлорвинилкетон образует замещенные четвертичные соли, что является предметом отдельных исследований. Исследование физиологической активности синтезированных соединений показало, что некоторые из них обладают инсектоакарицидными, бактерицидными и другими свойствами, что свидетельствует о возможности перспективного поиска новых биологически активных соединений данного класса. ИК-спектры сняты на приборе ИКС-14А в пасте с вазелиновым маслом. Спектры ПМР записаны на спектрометре «Tesla BS-467» (60 мГц) с внутренним эталоном ГМДС.

Хлорметил-β-ариламиновинилкетонс (I—X). Получены по единой методике. Смешивали 2,78 г хлорметил-β-хлорвинилкетона и 3,7 г анилина в 50 мл спирта. Образующийся окрашенный осадок через 3—4 ч отделяли и высушивали на воздухе. Фильтрат разбавляли половинным количеством воды и оставляли на 10—12 ч. Выпавший осадок отделяли, сушили, объединяли с предыдущим. В случае получения соединений V, VII, X реакционную среду нагревали 2 ч, а соединения VIII — 40 мин. (См. табл. 1).

Хлорметил-β-диалкиламиновинилкетонс (XI, XII). К раствору 1,35 г хлорметил-β-хлорвинилкетона в 50 мл эфира прибавляли 1,6 г морфолина. Выпавший солянокислый морфолин отфильтровывали и промывали эфиром. Фильтрат упаривали в вакууме, осталось практически чистое маслообразное соединение XI. Аналогично получено вещество XII из 1,35 г хлорметил-β-хлорвинилкетона и 1,72 г пиперидина (см. табл. 1).

1-(2,4-Динитрофенил)-3-хлорметилпиразол (XIII). К раствору 0,2 г 2,4-ДНФГ в 2 мл концентрированной серной кислоты прибавляли при тщательном перемешивании раствор 0,2 г хлорметил-β-фениламиновинилкетона I в 10 мл спирта. Через 2 ч смесь разбавляли 50—60 мл воды и оставляли на 15—20 ч. Выпавший осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход 0,21 г (70 %); т. пл. 106—108° (из спирта). Найдено, %: Cl 12,81; 12,60; N 19,56; 19,74. C₁₀H₇ClN₄O₄. Вычислено, %: Cl 12,54; N 19,82.

1-(*n*-Нитрофенил)-3-хлорметилпиразол (XIV). Получали аналогично предыдущему из 0,2 г хлорметил-β-фениламиновинилкетона и 0,2 г *n*-нитрофенилгидразина. Выход 0,15 г (60 %); т. пл. 178—179° (из спирта).

Найдено, %: Cl 15,25; 15,10; N 17,90; 18,01. C₁₀H₈ClN₃O₂. Вычислено, %: Cl 14,92; N 17,62.

2,4-Динитрофенилгидразон хлорметил-β-фениламиновинилкетона (XV). Смесь 0,2 г хлорметил-β-фениламиновинилкетона и 0,2 г 2,4-ДНФГ 3,5 ч нагревали в 20 мл хлороформа. Затем испаренный 2,4-ДНФГ отфильтровывали, а к фильтрату прибавляли 40 мл эфира. Выпавший осадок соединения XV отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход 0,2 г (53 %); т. пл. 175—177°.

Найдено, %: Cl 9,30; 9,37; N 18,20; 18,09. C₁₆H₁₄ClN₅O₄. Вычислено, %: Cl 9,45; N 18,37.

Ацилаллиламины (XVI—XXI). К раствору 4,7 г метил-α-хлорметилвинилкетона в 25 мл бензола при перемешивании прибавляли раствор 4,1 г анилина и 4 г триэтиламина в 20 мл бензола. Смесь нагревали 1—1,5 ч, затем отфильтровывали выпавший солянокислый триэтиламин, а остаток перегоняли в вакууме. Получали 5,4 г соединения XVI. Аналогично получены соединения XVII—XXI из метил-α-хлорметилвинилкетона и анестезина, октадециламина, дифениламина, дибензиламина и морфолина соответственно. В случае получения соединения XIX реакционную смесь нагревали 25 ч, при получении соединений XVII—XVIII — 12 ч, а XX—XXI — 2 и 1 ч соответственно (см. табл. 2).

Хлоргидрат 2-ацетил-3-фениламиноаллил (XXII). В раствор 2 г 2-ацетил-3-фениламиноаллила в 40 мл абсолютного эфира в течение 1 ч пропускали сухой хлористый водород. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали эфиром. Выход 2,6 г (90 %); т. п. 181° (с разлож.).

Найдено, %: Cl (ионного) 28,30; 28,70; N 5,40; 5,62. C₁₁H₁₃Cl₂NO. Вычислено, %: Cl 28,57; N 5,64.

1. Кочетков Н. К. β-Аминовинилкетоны.— М.: Изд-во АН СССР. ОХН, 1954.—47 с.
2. А. с. 226631 (СССР). Способ получения незамещенных или галоидзамещенных алкил- или арилкетовинилэтиленаминов / П. С. Хохлов, Н. Ф. Савенков, Н. К. Близинок.— Опубл. в Б. И., 1968, № 29.
3. А. с. 225886 (СССР). Способ получения Ен-ди-(β-хлорэтил) аминов / Н. В. Савенков, П. С. Хохлов, Н. К. Близинок.— Опубл. в Б. И., 1968, № 28.
4. Третичные амины и четвертичные соли на основе 4-хлор-1-арилбутенов-2, вторичных и третичных гетероциклических азотистых оснований / К. Г. Золотухина, Н. И. Ганущак, М. М. Юхоменко, А. В. Домбровский.— Журн. общ. химии, 1963, 33, № 4, с. 1222—1227.

Черновицкий
 медицинский институт

Поступила 15.12.82
 Вторично — 04.07.83

УДК 547.556.33(088.8)

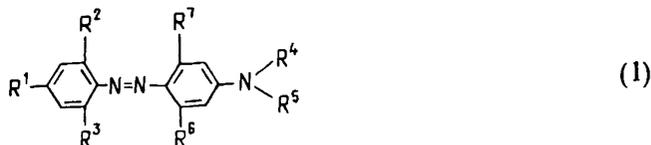
ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ И СВЕТОСТОЙКОСТЬЮ ДИСПЕРСНЫХ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ

Т. П. Калинина, Э. И. Мостославская

Повышение светостойкости дисперсных азокрасителей связано со стремлением сместить азогидразонное таутомерное равновесие азокрасителей в сторону азоидной структуры ацилированием, алкилированием или арилированием оксигрупп, ацилированием аминогрупп, введением объемистых заместителей в *o*- или *n*-положение к азогруппе или образованием водородной связи [1], введением в азо- и диазосоставляющую (соответственно А и Д) красителя сильных электроноакцепторных групп (ЭА-групп) [2—5].

В результате интенсивных исследований в данной области выявлены многочисленные зависимости, связывающие повышение светостойкости дисперсного азокрасителя с цианалкильными остатками в алкильной цепи у аминогруппы азосоставляющей или атомом хлора в *o*-положении к цианалкиламиногруппе [4], с заменой в азосоставляющей N-оксиалкильных или N-алкильных групп на N-ацилоксиалкильные группы [2, 4]; с использованием *n*-нитроанилина в качестве диазосоставляющей в сочетании с азосоставляющей, содержащей метоксигруппу в *m*-положении к аминогруппе [6]; с введением ЭА-групп в положение 2 диазосоставляющей на основе аминобензтиофена [7] или в положение 6 диазосоставляющей на основе аминобензтиазола [4], из которых алкилсульфонильные группы способствуют большему повышению светопрочности, чем ацильные (или ароильные), карбалкоксо-, циано- или тиоцианогруппы [4]. Показано, что красители на основе диазосоставляющей из *o*-, *n*-динитроанилина менее светостойкие, чем красители на основе *o*-циан-*n*-нитроанилина [2, 4] в качестве диазосоставляющей. Однако при исследовании дисперсных азокрасителей на основе *o*- или *m*-замещенных *n*-нитроанилинов в качестве диазосоставляющих четкой закономерности между строением и светостойкостью красителя на полиэфирных волокнах не обнаруживается, возможно, как указано в [8], из-за дополнительного электронного влияния нитрогруппы в диазосоставляющей.

Исследование взаимосвязей между строением азокрасителей и их светостойкостью проведено в ряду аналогичных по структуре дисперсных азобензольных красителей общей формулы:



R¹—H, NO₂, CN, SO₂Me, CF₃, Me; R²—H, Cl, Br, NO₂, CN, SO₂Me, CF₃, OMe; R³—H, Cl, Br, CF₃; R⁴—Me, Et, C₂H₄OH, C₂H₄CN, C₂H₄OMe, C₂H₄OCOMe, C₂H₄Cl, C₂H₄OPh, C₂H₄N(CH₂)₆OMe; R⁵—Me, Et, C₄H₉, C₂H₄CN, C₂H₄OCOMe, C₂H₄OMe, C₂H₄OH; R⁶—H, Me, NHCOMe; R⁷—H, OMe.