

В. М. Шарафутдинов (к.х.н., доц.), В. М. Ильин (к.х.н., доц.),
Л. Р. Асфандиярова (к.х.н., доц.), Г. В. Хакимова (ст. преп.), И. Ф. Ибрагимов (ст. преп.)

АЦИЛИРОВАНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АРИЛАМИНОВ

Уфимский государственный нефтяной технический университет, филиал в г. Sterlitamak,
Институт химических технологий и инжиниринга, кафедра общей химической технологии
453116, г. Sterlitamak, пр. Октября, 2; e-mail: yunusovagv@gmail.com

V. M. Sharafutdinov, V. M. Il'in, L. R. Asfandiyarova, G. V. Khakimova, I. F. Ibragimov

ACYLATION OF SUBSTITUTED UNSATURATED ARYLAMINES

Ufa State Petroleum Technological University, branch in Sterlitamak
2, Oktyabrya Prospekt Str., 453116, Sterlitamak, Russia; e-mail: yunusovagv@gmail.com

Изучено ацилирование ряда алкенилариламинов с заместителями аллильного типа в орто-положении и некоторые дальнейшие превращения полученных соединений. Ацилирование 2-(1-метил-2-бутенил)ариламинов протекает наиболее гладко при использовании в качестве ацилирующего агента хлорангидридов соответствующих карбоновых кислот. Из 2-(2-циклопентенил)анилина и его 4-метилпроизводного синтезированы их хлорацетопроизводные, нагреванием которых с эквимольным количеством пиридина получены четвертичные соли пиридиния, проявляющие высокую эффективность в качестве ингибиторов кислотной коррозии стали. Реакцией N-хлорацето-2-(2-циклопентенил)анилина с металлическим натрием получен 1,4-бис-[2-(2-циклопентенил)]фенил-2,5-дикетопиперазин.

Ключевые слова: алкенилариламины; ацилирование; дикетопиперазины; ингибиторы коррозии; карбоновые кислоты; синтез; четвертичные соли пиридиния.

С открытием ароматической аминоксигруппировки Кляйзена¹ стали доступными 2-алкенилзамещенные ариламины, в том числе пентенил- и циклопентениланилины²⁻⁴. Благодаря активным функциональным группам они могут с легкостью вступать в различные реакции как по двойной связи, так и по аминоксигруппе. Например, 2-(1-метил-2-бутенил)анилины циклизуются в присутствии полифосфорной кислоты⁵, что позволяет осуществить синтез весьма сложных, в том числе природных, соединений⁶.

Различные ацильные производные ароматических аминов представляют интерес как соеди-

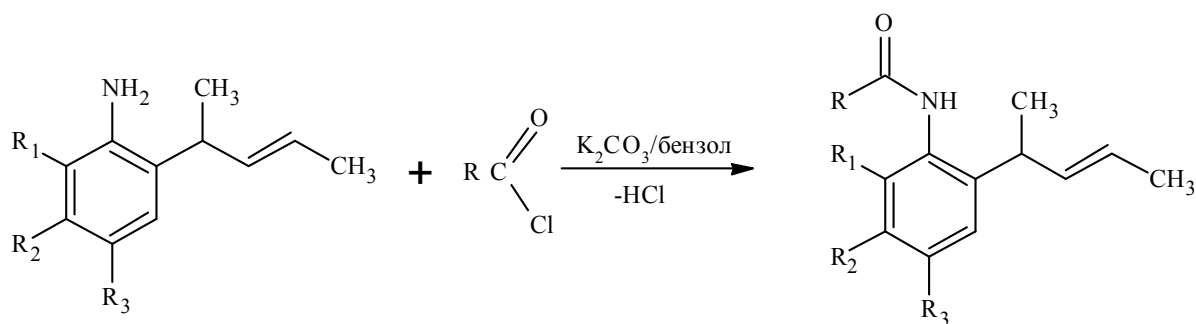
The acylation of a number of alkenylarylamines with allyl type substituents in the ortho position and some further transformations of the obtained compounds were studied. The acylation of 2-(1-methyl-2-butenyl)arylamines proceeds most smoothly when the acid chlorides of the corresponding carboxylic acids are used as the acylating agent. From 2-(2-cyclopentenyl)aniline and its 4-methyl derivative, their chloroaceto derivatives were synthesized, heating of which with an equimolar amount of pyridine yielded quaternary pyridinium salts, which are highly effective as inhibitors of acid corrosion of steel. The reaction of N-chloroaceto-2-(2-cyclopentenyl)aniline with metallic sodium gave 1,4-bis-[2-(2-cyclopentenyl)]phenyl-2,5-diketopiperazine.

Key words: alkenylarylamines; acylation; carboxylic acids; corrosion inhibitors; diketopiperazines; quaternary pyridinium salts; synthesis.

нения, обладающие биологической активностью. Конденсацией хлорацетанилидов с аминами получены вещества, оказывающие местноанестезирующее действие^{7,8}. В настоящей работе исследовано ацилирование ряда алкенилариламинов с заместителями аллильного типа в орто-положении. Реакция 2-(1-метил-2-бутенил)ариламинов с хлорангидридами уксусной, пропионовой и масляной кислот протекает по схеме 1.

Строение полученных соединений установлено спектральными методами и элементным анализом. В ИК-спектрах ацилированных продуктов наблюдается исчезновение одной из двух широких полос в области 3300–3500 см⁻¹ по сравнению

Дата поступления 28.06.22



		R = Me		R = Et		R = <i>n</i> -Pr	
1		2	94%	3	90%	4	86%
5	R ₁ = Me	6	92%	7	90%	8	85%
9	R ₂ = Me	10	95%	11	91%	12	87%
13	R ₃ = Me	14	92%	15	88%	16	85%
17	R ₁ = R ₂ = Me	18	90%	19	86%	20	84%
21	R ₁ = Cl	22	88%	23	83%	24	81%
Все неуказанные R=H							

Схема 1

Таблица 1

Температуры плавления и кипения,
данные элементного анализа полученных соединений

Соединение	Т _{пл.} , °C	Т _{кип.} , °C (мм рт. ст.)	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
			C	H	N		C	H	N
2		157(2)	76.91	8.42	6.79	C ₁₃ H ₁₇ NO	76.85	8.37	6.90
3		165	77.59	8.78	6.13	C ₁₄ H ₁₉ NO	77.42	8.76	6.45
4	54		78.13	9.22	5.85	C ₁₅ H ₂₁ NO	77.32	9.09	6.06
6	102		77.54	8.80	6.37	C ₁₄ H ₁₉ NO	77.42	8.76	6.45
7	72	147-9	78.17	9.26	5.92	C ₁₅ H ₂₁ NO	77.92	9.09	6.06
8	38	158-9	78.58	9.34	5.61	C ₁₆ H ₂₃ NO	78.37	9.39	5.71
10		162-4(3)	77.52	8.84	6.28	C ₁₄ H ₁₉ NO	77.42	8.76	6.45
11	72	146-8	78.20	9.11	5.94	C ₁₅ H ₂₁ NO	77.92	9.09	6.06
12	82		78.14	9.61	5.436	C ₁₆ H ₂₃ NO	78.37	9.39	5.71
14	74		77.48	8.70	.49	C ₁₄ H ₁₉ NO	77.42	8.76	6.45
15	62	150-1	78.24	9.20	5.86	C ₁₅ H ₂₁ NO	77.92	9.09	6.06
16	47	152-4	78.64	9.56	5.55	C ₁₆ H ₂₃ NO	78.37	9.39	5.71
18	66	170-3	78.18	8.87	5.87	C ₁₅ H ₂₁ NO	77.92	9.09	6.06
19	84	174-6	78.47	9.44	5.60	C ₁₆ H ₂₃ NO	78.37	9.39	5.71
20	35	167-8	78.93	9.88	5.16	C ₁₇ H ₂₅ NO	78.76	9.65	5.41
22	76		68.92	6.81	5.81	C ₁₃ H ₁₆ ClNO ^{a)}	65.68	6.73	5.89
23	50	150-3	66.98	7.27	5.44	C ₁₄ H ₁₈ ClNO ^{б)}	66.90	7.16	5.56
24		170-2	68.03	7.61	5.23	C ₁₅ H ₂₀ ClNO ^{в)}	67.80	7.53	5.27

a – найдено Cl, %: 14.90; вычислено Cl, %: 14.95; *б* – найдено Cl, %: 14.08; вычислено Cl, %: 14.12; *в* – найдено Cl, %: 13.21; вычислено Cl, %: 13.37.

с исходными аминами, что свидетельствует о превращении первичной аминогруппы во вторичную. Другие характеристики приведены в табл. 1.

Попытки заменить хлорангидриды на соответствующие кислоты не привели к удовлетворительным результатам. Реакция амина **1** с масляной и монохлоруксусной кислотами протекает лишь при температурах выше 200 °C и приводит к сильному осмолению продукта. В то же время соответствующие хлорангидриды легко реагируют уже при температуре кипения бензола с практи-

чески количественным выходом целевых продуктов. В частности, реакцией хлорацетилхлорида с 2-(2-циклопентенил)анилином **25** и его 4-метилпроизводным **26** удалось получить их хлорацетопроизводные **27**, **28** с выходом 90%. При нагревании **27** с эквимолярным количеством пиридина в бензоле нами получена четвертичная соль пиридиния **29** (схема 2).

Реакция хлорацетопроизводных с металлическим натрием приводит к образованию 2,5-дикетопиперазинов. В настоящей работе нами син-

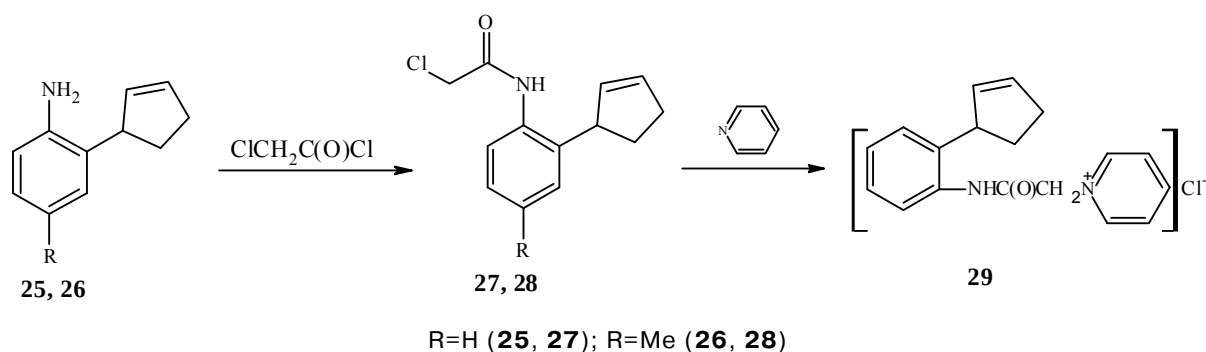


Схема 2

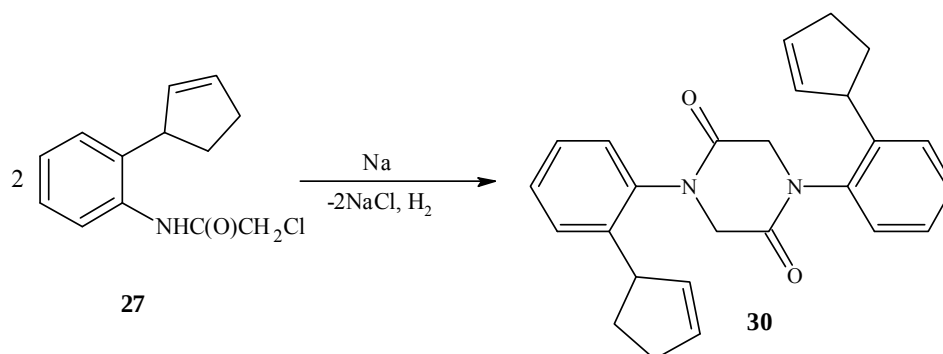


Схема 3

тезирован 1,4-бис-[2-(2-циклопентенил)]фенил-2,5-дикетопиперазин **30** из соединения **27** с выходом 91% (схема 3).

Спектральные данные подтверждают циклическую структуру соединения **30**. В его ИК-спектре по сравнению со спектром исходного **27** исчезает полоса поглощения в области 3260 см^{-1} , принадлежавшая вторичной аминогруппе. В спектре ЯМР ^1H имеется 5 групп сигналов. Протоны метиленовых групп в 3- и 6-положениях пиперазинового цикла дают синглет при 4.28 м.д., метиновые протоны двух циклопентеновых колец – мультиплет при 3.91 м.д. Молекула дикетопиперазина **30** содержит 4 протона у двойной связи, о чем свидетельствует мультиплетный сигнал при 5.72 м.д., и 8 протонов двух ароматических ядер, резонирующих сложным мультиплетом в области 7.8 м.д. Молекулярная масса **30**, определенная эбулиоскопически в бензоле, равна 400, что хорошо совпадает с расчетной (398).

Известно, что сам пиридин и его некоторые четвертичные соли являются ингибиторами коррозии стали в растворах минеральных кислот^{9,10}. В нашей работе соединение **29** было испытано в качестве ингибитора кислотной коррозии стали в растворе HCl и проявило высокую эффективность при значительно более низкой дозировке (табл. 2).

Результаты испытаний позволяют рекомендовать хлорид 2-[2-(2-циклопентенил)]фениламино-2-оксоэтилпиридиния **29** в качестве высоко-

эффективного ингибитора коррозии углеродистых сталей в кислых средах.

Таблица 2
Результаты лабораторных испытаний соединения **29 в качестве ингибитора коррозии стали**

Массовая доля, %		Скорость коррозии (ρ), г/(м ² ·ч)	Степень защиты (ζ), %
реагента	HCl		
-	15	5.2	-
29 (0.1)	15	0.25	95
29 (0.05)	15	0.27	95
29 (0.01)	15	0.30	95
пиридин (0.4)	15	-	71
пиридин (0.8)	15	-	41 ⁹
катапин Б (0.5)	20	-	97 ¹⁰

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H сняты на приборе Tesla-BS-450В с рабочей частотой 80 МГц, внутренний стандарт – ГМДС. ИК-спектры записывали на приборе UR-20. Элементный анализ выполнен на приборе C-H-N-AnalyzerM-185В. Контроль за ходом реакции ацилирования и чистотой полученных продуктов осуществляли на хроматографе Chrom-5 (детектор пламенно-ионизационный, колонка 1.2 м, SE-30 на хроматоне, газ-носитель гелий).

Исходные замещенные ариламины синтезировали по известным методикам взаимодействию 2-хлор-3-пентена и 3-хлорциклопентена с аро-

матическими аминами, физико-химические характеристики соответствуют литературным ^{2, 3}. Ацетилхлорид продажный перед употреблением перегоняли в инертной атмосфере. Хлорацетилхлорид, пропаноилхлорид, бутаноилхлорид синтезировали из соответствующих кислот ¹¹.

Методика получения N-ациланилидов. В трехгорлую колбу с обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой помещали 5 г поташа и раствор 0.1 моль амина (**1, 5, 9, 13, 17, 21**) в 30 мл бензола. При перемешивании добавляли по каплям раствор 0.12 моль хлорангидрида соответствующей кислоты в 30 мл бензола. В случае с ацетил- и пропаноилхлоридом в начале реакции реакционную массу охлаждали водой или снегом, во всех случаях в конце процесса нагревали 1 ч на водяной бане до полного израсходования исходного амина. Ход реакции контролировали методом ГЖХ, при необходимости добавляли еще немного ацилирующего агента. Реакционную смесь охлаждали, осадок отфильтровывали, из фильтра отгоняли бензол. Остаток перегоняли в вакууме. Если реакционная масса после отгонки бензола сразу застывает, то ее сушили в вакуум-эксикаторе.

N-Хлорацето-2-(2-циклопентенил)анилин (27). Получили по вышеописанной методике. Выход 94 %. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 760, 1540, 1665, 3260. Спектр ЯМР ¹H (δ , м. д.): 1.60-2.30 м (4H, 2CH₂), 3.87 м (1H, CH), 4.00 с (2H, CH₂), 5.77 м (2H, CH=CH), 7.05-7.65 м (4H, Ar), 8.40 с (1H, NH). Найдено, %: C 66.13; H 5.86; Cl 14.91; N 5.83. C₁₃H₁₄ClNO. Вычислено, %: C 66.24; H 5.94; Cl 15.07; N 5.94. Полученное соединение **27** массой 11.8 г (0.05 моль) растворили в 200 мл сухого бензола и добавили при перемешивании эквимольное количество пиридина, нагревали 2 ч, после охлаждения оставили на ночь. Выпавший осадок отфильтровали, промывали эфиром. Получили 14.5 г (92 %) хлорида 2-[2-(2-циклопентенил)]фениламино-2-оксо-этилпиридиния **29**, $T_{пл}$ 205 °C. Найдено, %: C 68.73; H 6.12; Cl 11.14; N 8.76. C₁₈H₁₉ClN₂O. Вычислено, %: C 68.68; H 6.04; Cl 11.29; N 8.90.

N-Хлорацето-2-(2-циклопентенил)-4-метиланилин (28). Выход 91 %, $T_{пл}$ 139–140 °C. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 760, 1540, 3260. Спектр ЯМР ¹H

(δ , м. д.): 1.60-2.40 м (4H, 2CH₂), 2.23 с (3H, CH₃), 3.87 м (1H, CH), 4.07 с (2H, CH₂), 5.83 м (2H, CH=CH), 6.95-7.62 м (3H, Ar), 8.25 с (1H, NH). Найдено, %: C 67.34; H 6.48; Cl 14.08; N 5.56. C₁₄H₁₆ClNO. Вычислено, %: C 67.33; H 6.41; Cl 14.23; N 5.61.

1,4-Бис-[2-(2-циклопентенил)]фенил-2,5-дикетопиперазин (30). В раствор 5 г (16 ммоль) соединения **27** в 100 мл абсолютного тетрагидрофурана добавляли 1.5 г мелко нарезанного металлического натрия и перемешивали при комнатной температуре 4–5 ч. Осадок отфильтровывали, растворитель отгоняли. Получили 3.8 г (91 %) сырого продукта **30**, после перекристаллизации из бензола $T_{пл}$ 185–187 °C. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 760, 1156, 1324, 1665. Спектр ЯМР ¹H (δ , м. д.): 2.32 м (8H, 4CH₂), 3.91 м (2H, 2CH), 4.28 м (4H, 2CH₂), 5.72 м (4H, CH=CH), 7.8 м (8H, Ar). Найдено, %: C 78.27; H 6.44; N 6.96. C₂₆H₂₆N₂O₂. Вычислено, %: C 78.39; H 6.53; N 7.04. М 400 (эбулиоскопически в бензоле).

Методика испытаний на антикоррозионную активность. Обезжиренные и высушенные до постоянной массы образцы размером 20 × 25 × 0.5 мм, изготовленные из стали Ст3, ГОСТ 380-2005, выдерживали в 15%-ном растворе HCl в течение 6 ч при 20 °C. Параллельно в аналогичных условиях проводились опыты с добавлением ингибитора (табл. 2). По истечении времени экспозиции образцы извлекали, промывали водой, удаляли продукты коррозии, выдерживали 1 ч в эксикаторе и взвешивали на аналитических весах.

Скорость коррозии (ρ) определяли по формуле:

$$\rho = \Delta m / (S \cdot t)$$

где Δm – изменение массы образца, г;
 S – площадь образца, м²;
 t – время испытания, ч.

Степень защиты (z) определяли по формуле:

$$z = (\rho_1 - \rho_2) / \rho_1$$

где ρ_1 – скорость коррозии в среде без ингибитора, г/(м² · ч);
 ρ_2 – скорость коррозии в ингибированной среде, г/(м² · ч).

Литература

1. Marcinkiewicz S., Green I., Mamalis P. The Claisen rearrangement of N-allylamines // *Chemistry and industry*. – 1961. – №14. – Pp.438-439.
2. Абдрахманов И.Б., Мустафин А.Г., Шарафутдинов В.М. Перегруппировка Кляйзена в ряду ароматических аминов. – Уфа: Гилем, 2014. – 168 с.

References

1. Marcinkiewicz S., Green I., Mamalis P. [The Claisen rearrangement of N-allylamines]. *Chemistry and industry*, 1961, no.14, pp.438-439.
2. Abdrakhmanov I.B., Mustafin A.G., Sharafutdinov V.M. Peregruppirovka Klyazena v ryadu aromaticeskikh aminov [Claisen rearrangement in the series of aromatic amines]. Ufa, Gilem Publ., 2014, 168 p.

3. Абдрахманов И.Б., Гимабиева А.Р., Мустафин А.Г., Шарафутдинов В.М. Амино-перегруппировка Кляйзена и превращения *орто*-алкенилариламинов. – М.: Наука, 2020. – 256 с.
4. Алцыбеева Ф. И., Левин С. З. Ингибиторы коррозии металлов. – Л.: Химия, 1968. – 262 с.
5. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. – М.: Химия. – 1968. – 236 с.
6. Иванов С. З. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. – М.: Металлургия. – 1986. – 175 с.
7. Абдрахманов И. Б., Шарафутдинов В. М., Толстиков Г. А. Катализируемая кислотами перегруппировка N-(1-метил-2-бутенил)анилина // ЖОрХ. – 1984. – Т.20, №3. – С.620-622.
8. Абдрахманов И. Б., Шарафутдинов В. М., Мустафин А. Г., Тайчинова А. С., Толстиков Г. А. Взаимодействие 2-(1-метил-2-бутенил)анилинов с полифосфорной кислотой // Известия АН СССР. Серия химическая. – 1985. – №4. – С.839-842.
9. Мустафин А. Г., Халилов И. Н., Шарафутдинов В. М., Дьяченко Д. Н., Абдрахманов И. Б., Толстиков Г. А. Модифицированный синтез эллиптицина // Известия АН СССР. Серия химическая. – 1997. – №3. – С.630-631.
10. Gataullin R.R., Kazhanova T.V., Davydova V.A. Synthesis and local anesthetic activity of α -amino-2-(2-cyclopentenyl)acetanilides // Pharmaceutical Chemistry Journal. – 1999. – V.33, №4. – Pp.188-190.
11. Gataullin R.R., Kazhanova T.V., Kudashev A.R., Davydova V.A., Ismagilova A.F., Zarudii F.S., Abdrakhmanov I.B. Synthesis and local anaesthetic activity of alkenyl-substituted aminoacetanilides // Pharmaceutical Chemistry Journal. – 2000. – V.34, №2. – Pp.61-64.
3. Abdrakhmanov I.B., Gimabieva A.R., Mustafin A.G., Sharafutdinov V.M. *Amino-peregruppировка Klyaizena i prevrashheniya orto-alkenilarilaminov* [Claisen amino rearrangement and transformations of *ortho*-alkenylarylamines]. Moscow, Nauka Publ., 2020, 256 p.
4. Alcybeeve F. I., Levin S. Z. *Ingibitory korrozii metallov* [Metal corrosion inhibitors]. Leningrad, Khimiya Publ., 1968, 262 p.
5. Veigand-Hil'getag. *Metody eksperimenta v organicheskoy khimii* [Experimental methods in organic chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1968, 236 p.
6. Ivanov S. Z. *Ingibitory korrozii metallov v kislykh sredakh* [Corrosion inhibitors of metals in acidic environments]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986, 175 p.
7. Abdrakhmanov I. B., Sharafutdinov V. M., Tolstikov G. A. *Kataliziruemaya kislotami peregruppirovka N-(1-metil-2-butenil)anilina* [Acid-catalyzed rearrangement of N-(1-methyl-2-butenyl)aniline]. *Zhurnal organicheskoy khimii* [Journal of Organic Chemistry], 1984, vol.20, no.3, pp.620-622.
8. Abdrakhmanov I. B., Sharafutdinov V. M., Mustafin A. G., Taychinova A. S., Tolstikov G. A. *Vzaimodeystvie 2-(1-metil-2-butenil)anilinov s polifosformoy kislotoy* [Interaction of 2-(1-methyl-2-butenyl)anilines with polyphosphoric acid]. *Izvestiya AN SSSR. Seriya khimicheskaya* [Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR. Chemical series], 1985, no.4, pp.839-842.
9. Mustafin A. G., Khalilov I. N., Sharafutdinov V. M., Dyachenko D. N., Abdrakhmanov I. B., Tolstikov G. A. *Modifitsirovannyi sintez elliptitsina* [Modified synthesis of ellipticin]. *Izvestiya AN SSSR. Seriya khimicheskaya* [Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR. Chemical series], 1997, no.3, pp.630-631.
10. Gataullin R.R., Kazhanova T.V., Davydova V.A. [Synthesis and local anesthetic activity of α -amino-2-(2-cyclopentenyl)acetanilides]. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 1999, vol.33, no.4, pp.188-190.
11. Gataullin R.R., Kazhanova T.V., Kudashev A.R., Davydova V.A., Ismagilova A.F., Zarudii F.S., Abdrakhmanov I.B. [Synthesis and local anaesthetic activity of alkenyl-substituted aminoacetanilides]. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2000, vol.34, no.2, pp.61-64.