

УДК 547.621+547.526

ТРЁХКОМПОНЕНТНАЯ ЦИКЛОАРОМАТИЗАЦИЯ ДИЭТАНОЛАМИНА С АЦЕТОНОМ И МЕТОКСИМЕТИЛЗАМЕЩЁННЫМ ИЗОНИТРОЗОДИКЕТОНОМ

© Первушин К.А., Шаклеин М.В., Машарова Д.А.

Сибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М.Ф. Решетнева, г. Красноярск, Российская Федерация

e-mail: p3rvushin.k@yandex.ru

Научный руководитель: Бобров П.С., канд. хим. наук, доцент
Сибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М.Ф. Решетнева, г. Красноярск, Российская Федерация

Ключевые слова: 4-нитрозоанилин, диэтаноламин, изонитрозодикетон, циклоконденсация.

Алкил- и арилзамещенные производные 4-нитрозоанилинов находят широкое применение как стабилизаторы резиновых смесей, позволяющие улучшить технические характеристики резиновых смесей [1]. Известно, что соединения с такой структурой используются как медиаторы в устройствах, измеряющих уровень глюкозы [2], и как полупродукты в синтезе азокрасителей [3]. В связи с этим синтез новых производных 4-нитрозоанилинов по-прежнему актуален.

Ранее был разработан метод синтеза 3,5-замещенных 4-нитрозоанилинов трёхкомпонентной конденсацией ацетона, аминов, изонитрозодикетонов. Однако, до сих пор не была исследована возможность применения 1-арил-2-гидроксимино-4-метоксиметилбутан-1,3-дионов в таком превращении. Введение алкоксильной группы может повлиять на растворимость и полярность молекулы, что значительно модифицирует её свойства. Поэтому целью данной работы является синтез 3-(4-бромфенил)-N,N-ди(2-гидроксиэтил)-5-метоксиметил-4-нитрозоанилина трёхкомпонентной конденсацией ацетона, 1-(4-бромфенил)-2-гидроксимино-4-метоксиметилбутандиона-1,3 и диэтанолamina в среде безводного ацетона (рисунок 1).

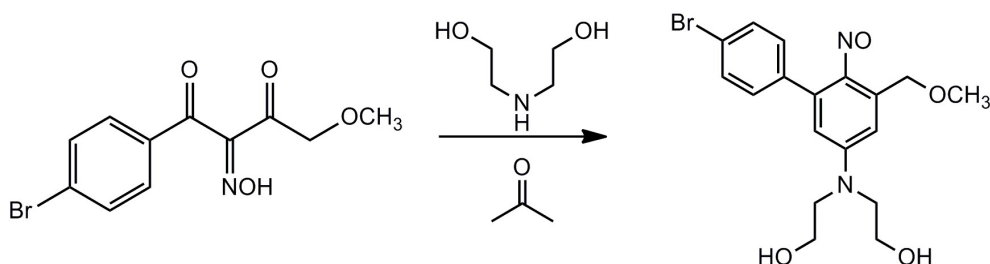


Рисунок 1 – Взаимодействие 1-(4-бромфенил)-2-гидроксимино-4-метоксиметилбутандиона-1,3 с диэтанолamiном в среде безводного ацетона

Реакцию циклоконденсации проводили в эквивалентном соотношении исходных компонентов – 1-(4-бромфенил)-2-гидроксимино-4-метоксиметилбутандиона-1,3 и диэтанолamina 1:2 в среде безводного ацетона в течении 8 суток. Целевой продукт выделили методом колоночной хроматографии, в качестве неподвижной фазы использовали силикагель, а в качестве элюента была применена смесь гексан-этилацетат с соотношением 40:10-10:20 соответственно.

Строение ранее неизвестного 3-(4-бромфенил)-N,N-ди(2-гидроксиэтил)-5-метоксиметил-4-нитрозоанилина подтвердили с помощью метода хромато-масс-спектрометрии (рисунок 2).

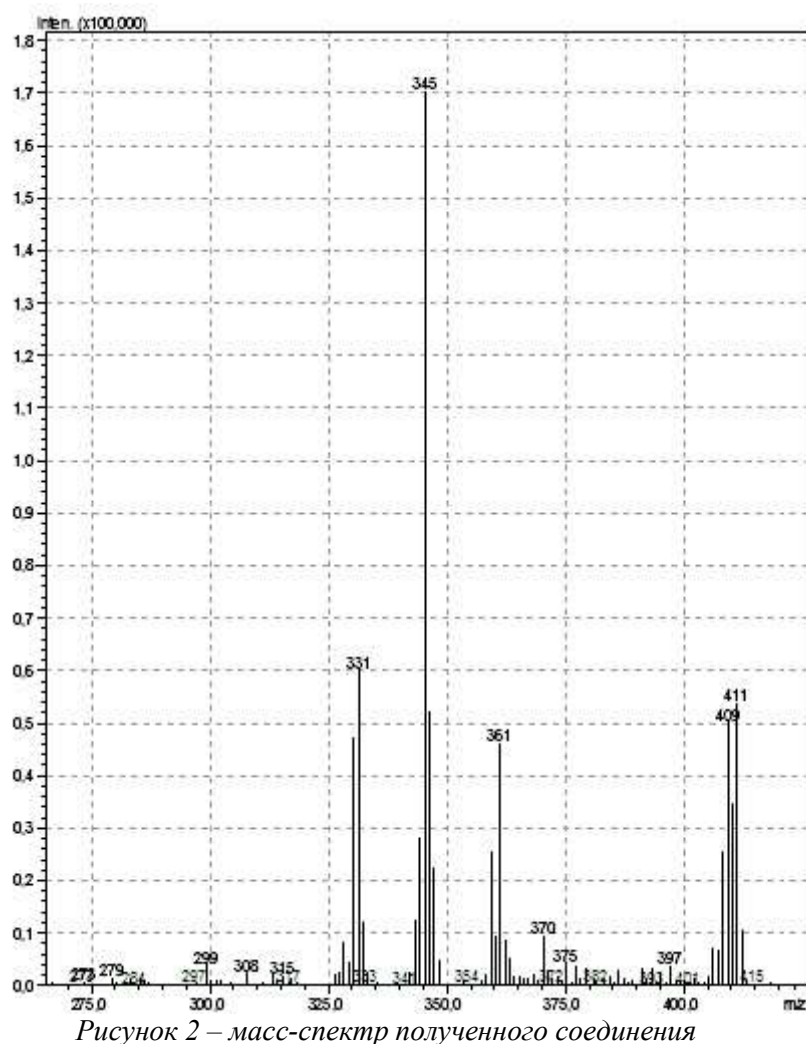


Рисунок 2 – масс-спектр полученного соединения

На масс-спектре впервые полученного соединения был зафиксирован пик молекулярного иона m/z 409. Также на спектре наблюдали характерный для бромсодержащих органических соединений набор пиков $[M+1]^+$, $[M+2]^+$ и $[M+3]^+$.

Экспериментальная часть

К раствору диэтанолamina (0,217 г, 0,002 моль) в 1,2 мл безводного ацетона добавляли 1-(4-бромфенил)-2-гидроксимино-4-метоксиметилбутадиион-1,3 (0,3 г, 0,001 моль). Реакционную массу перемешивали и выдерживали в течение 192 ч при комнатной температуре. По истечении времени реакционную массу растворяли в диэтиловом эфире (20 мл), промывали 1 % раствором NaOH (20 мл), затем водой (20 мл) и насыщенным раствором NaCl (10 мл). Эфирный слой отделяли, сушили прокаленным Na_2SO_4 и упаривали. Полученный остаток хроматографировали на колонке, стационарная фаза – силикагель (элюент: гексан-этилацетат). Выход 0,075 г (18,3 %). Масс-спектр, m/z (Iотн, %): 412 (6) $[M+3]^+$, 411 (31) $[M+2]^+$, 410 (20) $[M+1]^+$, 409 (29) $[M]^+$, 361 (26), 345 (100), 331 (35).

Таким образом, в результате проведённых исследований впервые показана возможность трёхкомпонентной циклоконденсации диэтанолamina, ацетона и

1-(4-бромфенил)-2-гидроксимино-4-метоксиметилбутадиона-1,3 получен ранее неизвестный 3-(4-бромфенил)-N,N-ди(2-гидроксиэтил)-5-метоксиметил-4-нитрозоанилин и подтверждено его строение методом хромато-масс-спектрометрии.

Библиографический список

1. Влияние природы заместителей нитрозоанилинов на их активность в резиновых смесях на основе синтетических каучуков / Т.Р. Гендлер, Д.Б. Богуславский, Г.М. Левит [и др.] // Каучук и резина. – 1972. – Т. 44, № 9. – С. 11–13.
2. Wilsey, C.D. Matrix composition with alkylphenazine quaternary salt and a nitrosoaniline: пат. 8008037 США / C.D. Wilsey, M. Ghoshal, H. Wieder. – 2011.
3. Yoopensuk, S. Photoactive azoimine dyes: 4-(2-Pyridylazo)-N, N-diethylaniline and 4-(2-pyridylazo)-N,N-dimethylaniline: Computational and experimental investigation / S. Yoopensuk [et al.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2012. – Vol. 86. – P. 538–546.