

УДК 547.551.1+665.668.4

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2025.2.8

СИНТЕЗ 2,6-ДИАЛКЕНИЛ-4-АЛКОКСИАРИЛАМИНОВ**© Р. А. Хуснутдинов¹, К. Р. Хуснитдинов¹, И. Б. Абдрахманов¹,
В. М. Шарафутдинов¹, А. Г. Мустафин^{1,2*}**¹Уфимский институт химии УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 71.

²Уфимский университет науки и технологий

Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

*Email: agmustafin@mail.ru

Впервые синтезированы ди-орто-алкенилзамещенные производные пара-анизидина и пара-фенетидина. В качестве алкенилирующего агента использованы 4-хлор-2-пентен и 3-хлорциклопентен – продукты гидрохлорирования пиперилена и циклопентадиена соответственно. Показано, что реакцию можно осуществить в две или одну стадию. Полученные соединения проявили себя как эффективные ингибиторы кислотной коррозии стали.

Ключевые слова: 4-хлор-пентен-2, 3-хлорциклопентен, алкенилирование, перегруппировка Кляйзена, ингибиторы коррозии.

Введение

Ароматические амины с орто-замещенными алкильными и алкенильными радикалами находят широкое применение в анилиноокрасочной промышленности, а также для синтеза взрывчатых и душистых веществ. Особый интерес представляют производные анилина с неперedefными заместителями в бензольном ядре для получения специальных полимерных материалов, пестицидов, отвердителей, стабилизаторов, экстрагентов, сорбентов, катализаторов синтеза полиуританов, биологически активных веществ и их аналогов [1]. Показана возможность синтеза на основе орто-алкенилариламинов азотсодержащих гетероциклических систем [2–4], веществ, проявляющих местноанестезирующие свойства [5–6], ингибиторов коррозии [7].

Одним из перспективных методов синтеза орто-замещенных ариламинов является перегруппировка Кляйзена в ряду N-аллиланилинов, протекающая в условиях катализа кислотами Бренстеда и Льюиса [8–11]. В некоторых случаях удается ввести углеводородный радикал в оба орто-положения, получая таким образом пространственнозатрудненные ариламины [8].

Экспериментальная часть

Исходные хлоралкены получены по известной методике [12]. Синтезированные соединения идентифицировали спектральными методами и элементным анализом. ИК-спектры сняты на приборе UR-20, спектры ЯМР ¹H и ¹³C – на спектрометре Bruker AM-300 с рабочей частотой 300 и 75 МГц, растворитель CDCl₃, внутренний стандарт – ТМС. Элементный анализ выполнен на приборе CHN-Analyzer M-185B. Ход реакции и чистоту продуктов контролировали на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000», детектор пламенно-ионизационный, колонка 2 700×3 мм с 5% SE-30 на хроматоне N-AW-DMCS.

2,6-Ди-(1-метил-2-бутенил)-4-метоксианилин (9). 1 способ. К 9.55 г (0.05 моль) соединения **1** в 100 мл триэтиламина прикапывали 7.5 г (0.07 моль) 4-хлор-2-пентена. Перемешивали при 80 °С 4 ч, при необходимости (контроль ГЖХ) добавляли еще 1–2 г хлорпентена. Выпавший осадок отфильтровывали, растворитель отгоняли. Остаток растворяли в 100 мл ксилола (смесь изомеров), добавляли 13.6 г (0.1 моль) ZnCl₂ и выдерживали при 130 °С 4 ч. После охлаждения осадок отфильтровывали, ксилол отгоняли, остаток перегоняли в вакууме. Получили 7.5 г (60%) продукта **9**. Т. кип. 143 °С (3 мм рт.ст.). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3433, 3367 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 1,28 (д, 6H, 2 CH₃, J 6.86 Гц); 1,69 (д, 6H, 2 CH₃, J 5.69 Гц); 3,46 (м, 2H, 2 CH); 3,49 (уш.с., 2H, NH₂); 3,77 (с, 3H, OCH₃); 5,52–5,56 (м, 4H, 2 CH=CH); 6,65 (с, 2H, ArH). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 17,8 (2 CH₃); 19,7 (2 CH₃); 30,0 (2 CH); 110,4 (C2', C2''); 134,8 (C3, C5); 132, (C3', C3''); 124,3; 135,6; 152,6 (Ar). Найдено (%): С 78,70; Н 9,70; N 5,40. С₁₇H₂₅NO. Вычислено (%): С 78,70; Н 9,71; N 5,40.

2 способ. К 19.1 г (0.1 моль) соединения **1** добавляли 5.2 г (0.05 моль) 4-хлор-2-пентена. Нагревали 1 ч при 100 °С, затем поднимали температуру до 150 °С и выдерживали еще 6 ч. После охлаждения добавляли 10%-ный раствор КОН, органический слой отделяли, сушили над КОН. Выделяли как в способе 1. Выход 14.9 г (55%).

2,6-Ди-(1-метил-2-бутенил)-4-этоксианилин (10). Получали из 20.5 г (0.1 моль) соединения **2** и 5,2 г (0.05 моль) 4-хлор-2-пентена аналогично амину **9**. Выход 14.2 г (52%). Т. кип. 151 °С (3 мм рт.ст.). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3433; 3372 (NH₂); 1603; 970 (CH=CH). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 1,28 (д, 6H, 2 CH₃, J 6.8 Гц); 1,41 (т, 3H, CH₃, J 14.0 Гц); 1,70 (д, 6H, 2 CH₃, J 5.7 Гц); 3,43 (уш.с., 2H, NH₂); 3,99 (м, 2H, 2 CH); 4,01 (м, 2H, CH₂); 5,53–5,55 (м, 4H, 2 CH=CH); 6,65 (с, 2H, ArH). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 15,0 (CH₃); 17,8 (2 CH₃); 19,8 (2 CH₃); 29,7 (2 CH);

63,7 (CH₂); 111,2 (C2', C2''); 133,2 (C3, C5); 135,6 (C3', C3''); 134,2; 134,7; 157,8 (Ar). Найдено (%): С 78,00; Н 9,90; N 5,10. C₁₈H₂₇NO. Вычислено (%): С 79,07; Н 9,95; N 5,12.

2,6-Ди-(2-циклопентенил)-4-метоксианилин (11). Получили из 18,9 г (0,1 моль) амина **3** и 5,1 г (0,05 моль) 3-хлорциклопентена аналогично соединению **9** по способу 2. Выход 15,7 г (61%). Т. кип. 143 °С (3 мм рт.ст.). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3433; 3367 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 2,16–2,31 (м, 8H, 4 CH₂); 3,54 (уш.с., 2H, NH₂); 3,64 (м, 2H, 2 CH); 3,81 (с, 3H, OCH₃), 5,66–5,72 (м, 4H, 2 CH=CH); 6,65 (с, 2H, ArH). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 33,52 (2 CH₂); 34,10 (2 CH₂); 46,36 (2 CH); 55,22 (OCH₃); 131,19 (C2', C2''); 132,93 (C3', C3''); 111,50; 131,11; 134,06; 155,69 (Ar). Найдено (%): С 79,90; Н 8,25; N 5,47. C₁₇H₂₁NO. Вычислено (%): С 79,96; Н 8,29; N 5,49.

2,6-Ди-(2-циклопентенил)-4-этоксианилин (12). Получили из 20,1 г (0,1 моль) амина **4** и 5,1 г (0,05 моль) 3-хлорциклопентена аналогично соединению **11**. Выход 10,0 г (50%). Т. кип. 151 °С (3 мм рт.ст.). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3433; 3372 (NH₂); 1603; 970 (CH=CH). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 1,37 (т, 3H, CH₃, J 7,5 Гц); 2,20 (м, 4H, 2 CH₂); 2,29 (м, 4H, 2 CH₂); 3,56 (уш.с., 2H, NH₂); 3,65 (м, 2H, 2 CH); 4,01 (м, 2H, CH₂); 5,68–5,72 (м, 4H, 2 CH=CH); 6,30 (с, 2H, ArH). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 14,65 (CH₃); 33,52 (CH₂); 34,11 (CH₂); 46,31 (2 CH); 63,15 (OCH₂); 131,14 (C2', C2''); 132,84 (C3', C3''); 118,58; 130,75; 133,60; 157,21 (Ar). Найдено (%): С 80,58; Н 8,57; N 5,18. C₁₈H₂₃NO. Вычислено (%): С 80,30; Н 8,55; N 5,20.

Методика испытаний ингибиторной активности. В коническую колбу помещали 600 мл 15%-ного раствора HCl и погружали образцы на 6 ч, затем промывали водой, сушили фильтровальной бумагой, выдерживали 1 ч в эксикаторе, удаляли продукты коррозии и взвешивали на аналитических весах.

Степень защиты (z) определяли по формуле:

$$z = \frac{(m_0 - m)}{m_0} \times 100\%,$$

где m₀ и m – масса образца до и после испытания.

Результаты и их обсуждение

В настоящей работе нами исследована возможность получения 2,6-диалкенилариламинов, у которых *пара*-положение уже занято метокси- или этоксигруппой. Эта цель может быть достигнута разными способами. Предварительно реакцией вторичных аллилхлоридов с ариламинами в избытке последних в качестве растворителя получены монозамещенные продукты **1–4** с выходами до 90% [8–9].

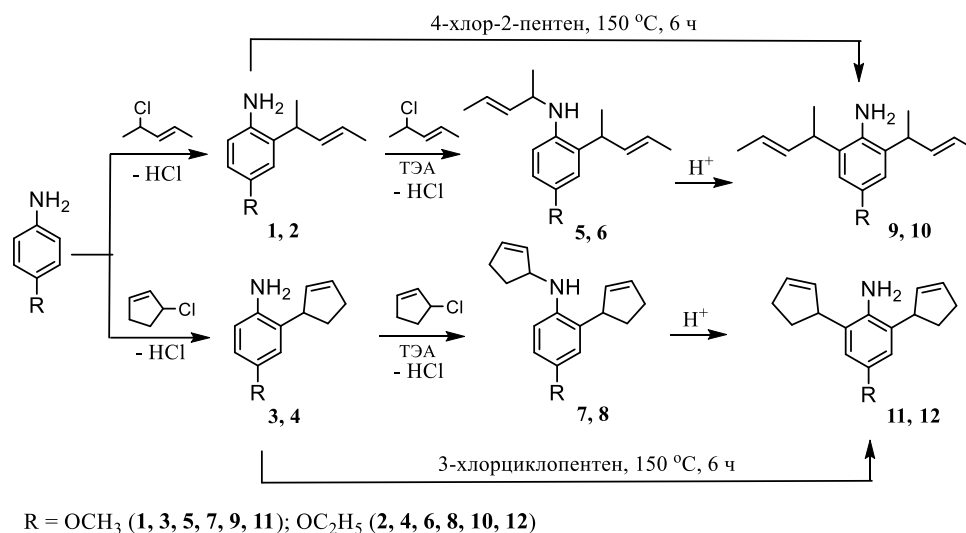


Рис. 1. Синтез 2,6-диалкенил-4-алкоксиариламинов.

Введение второго заместителя в *орто*-положение осуществляли двумя способами. По первому способу амины **1–4** алкилировали по азоту соответствующим алкенилхлоридом в среде триэтиламина (ТЭА) и полученные соединения **5–8** подвергали amino-перегруппировке Кляйзена под действием кислотных катализаторов.

По второму способу синтез ди-*орто*-замещенных анилинов **9–12** осуществляли взаимодействием аминов **1–4** с соответствующими алкенилхлоридами в трехкратном избытке исходного амина. Реакция протекает через промежуточное образование N-алкенилированного продукта с последующей его перегруппировкой в условиях реакции, о чем свидетельствуют данные ГЖХ-анализа, выполненные в ходе реакции. Выходы продуктов **9–12** достигают 60%.

Строение целевых продуктов **9–12** установлено спектральными методами и элементарным анализом. В ИК-спектрах всех соединений присутствуют две широкие полосы поглощения в области 3 300–3 500 см⁻¹, характерные для первичных аминов. В спектре ЯМР ¹H амина **9** присутствуют два дублетных сигнала по 6 протонов

при 1.28 и 1.69 м.д., принадлежащих метильным группам *орто*-заместителей. Протоны у двойной связи резонируют в виде мультиплета при 5.52–5.56 м.д., ароматические протоны дают синглет при 6.65 м.д. Данные спектров ЯМР ^{13}C подтверждают приведенные структуры.

Полученные соединения **9–12** были испытаны в качестве ингибиторов кислотной коррозии гравиметрическим методом в статических условиях при комнатной температуре на образцах стали Ст3. Результаты приведены в *табл.*

Таблица

Результаты антикоррозионных испытаний. Массовая доля HCl 15%

Соединение	Дозировка, мг/л	Защитный эффект, %
9	200	97
	100	94
	50	82
10	200	96
	100	94
	50	84
11	200	97
	100	93
	50	84
12	200	97
	100	95
	50	86

Как следует из *табл.*, все соединения **9–12** показывают относительно высокий эффект при дозировке 100–200 мг/л. Они могут быть рекомендованы для воздействия на призабойную зону пласта с целью решения проблемы повышенного коррозионного износа скважинного оборудования.

Заключение

Таким образом, впервые синтезированы производные 4-алкоксианилинов с ди-*орто*-(цикло)пентенильными заместителями. Полученные соединения проявили высокую ингибиторную активность в солянокислой среде.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования 125020601627-6. Спектральные исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев Т. Ю., Якубсон А. М. Анилин. М.: Химия, 1984. 152 с. [Nikolaev T. Yu., Yakubson A. M. Aniline. M.: Khimia, 1984. 152 p.]
2. Гатауллин Р. Р. Получение гетероциклических соединений из N- и C-алкениланилинов // Вестник Санкт-Петербургского университета. Физика и химия. 2014. Т. 1(59). Вып. 1. С. 51–70. [Gataullin R. R. Preparation of heterocyclic compounds from N- and C-alkenylanilines // Bulletin of St. Petersburg University. Physics and chemistry. V. 1(59). No. 1. P. 51–70.]
3. Абдрахманов И. Б., Мустафин А. Г., Толстиков Г. А., Джемилев У. М. Внутримолекулярная каталитическая циклизация замещенных 2-алкениланилинов // Химия гетероциклических соединений. 1987. №4. С. 505–507. [Abdrakhmanov I. B., Mustafin A. G., Tolstikov G. A., Dzhemilev U. M. Intramolecular catalytic cyclization of substituted 2-alkenylanilines // Chemistry of heterocyclic compounds. 1987. No. 4. P. 505–507.]
4. Гатауллин Р. Р., Хакимова Т. А., Фатыхов А. А., Спирихин Л. В., Абдрахманов И. Б., Миннигулов Ф. Ф., Кажанова Т. В. Циклизация орто-(алкенил)анилинов под действием йода // Изв. АН. Сер. Хим. 2001. №3. С. 437–440. [Gataullin R. R., Khakimova T. A., Fatykhov A. A., Spirikhin L. V., Abdrakhmanov I. B., Minnigulov F. F., Kazhanova T. V. Cyclization of ortho-(alk-2-enyl) anilines under the action of iodine // Russian Chem. Bull. 2001. V. 50. No. 3. P. 456–459.]
5. Гатауллин Р. Р., Кажанова Т. В., Кудашев А. Р., Давыдова В. А., Исмаилова А. Ф., Зарудий Ф. С., Абдрахманов И. Б. Синтез и местноанестезирующая активность α -амино-2-(2-циклопентенил)ацетанилидов // Химико-фармацевтический журнал. 2000. Т. 34, №2. С. 18–21. [Gataullin R. R., Kazhanova T. V., Kudashov 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 J. 2000. V. 34. No. 2. P. 61–64.]
6. Гатауллин Р. Р., Кажанова Т. В., Карачурина Л. Т., Ильясова Л. Т., Давыдова В. А., Сапожникова Т. А., Зарудий Ф. С., Абдрахманов И. Б. Синтез и местноанестезирующая активность производных орто-(циклопентенил)- и орто-(циклопентил)анилинов // Химико-фармацевтический журнал. 2001. Т. 35. №9. С. 28–32. [Gataullin R. R., Kazhanova T. V., Karachurina L. T., Il'yasova L. T., Davydova V. A., Sapozhnikova T. A., Zarudii F. S., Abdrakhmanov I. B. Synthesis and local anesthetic activity of ortho-(cyclopentenyl)- and ortho-(cyclopentyl)-aniline derivatives // Pharmaceutical chemistry J. 2001. V. 35. No. 9. P. 493–497.]
7. Хуснитдинов Р. Н., Хамитов Э. М., Хуснитдинов К. Р., Хурсан С. Л., Мустафин А. Г., Абдрахманов И. Б. Прогноз антикоррозионной активности в ряду пентенилариламинов и промышленное их внедрение // Журнал прикладной химии. 2012. №8. С. 1243–1246. [Khusnitdinov R. N., Khamitov E. M., Mustafin A. G., Khusnitdinov K. R., Gataullin R. R., Khursan S. L., Abdrakhmanov I. B. Prognostication of the anticorrosive activity in the series of pentenylarylamines and their industrial introduction // Russ. J. Appl. Chemistry. V. 85. No. 8. P. 1182–1185.]
8. Абдрахманов И. Б., Гимадиева А. Р., Мустафин А. Г., Шарафутдинов В. М. Амино-перегруппировка Кляйзена и превращения орто-алкенилариламинов. М.: Наука, 2020. 258 с. [Abdrakhmanov I. B., Gimadieva A. R., Mustafin A. G., Sharafutdinov V. M. Claisen amino rearrangement and transformations of ortho-alkenylarylamines. M.: Nauka, 2020. 256 p.]
9. Абдрахманов И. Б., Мустафин А. Г., Шарафутдинов В. М. Перегруппировка Кляйзена в ряду ароматических аминов. Уфа: Гилем, 2014. 168 с. [Abdrakhmanov I. B., Mustafin A. G., Sharafutdinov V. M. Claisen rearrangement in the series of aromatic amines. Ufa: Gilem, 2014. 168 p.]
10. Castro A. M. M. Claisen rearrangement over the past nine decades // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 2939–3002.
11. Majumdar K. C., Bhattacharyya T., Chattopadhyay B., Sinha B. Recent advances aza-Claisen rearrangement // Synthesis. 2009. No. 13. P. 2117–2142.
12. Синтезы органических препаратов. М.: ИЛ, 1953. С. 565. [Organic drug syntheses. M.: IL, 1953. 565 p.]

Поступила в редакцию 05.03.2025 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2025.2.8

SYNTHESIS OF 2,6-DIALKENYL-4-ALKOXYARYLAMINES**© R. A. Khusnutdinov¹, K. R. Khusnitdinov¹, I. B. Abdrakhmanov¹,
V. M. Sharafutdinov¹, A. G. Mustafin^{1,2*}***Ufa Institute of chemistry, Ufa Federal Research Center of RAS
71 Oktyabrya ave., 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.**Ufa University of Science and Technology
32 Zaki Validi st., 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.***Email: agmustafin@mail.ru*

For the first time, di-ortho-alkenyl substituted derivatives of para-anisidine and para-phenethidine were synthesized. 4-Chloro-2-pentene and 3-chlorocyclopentene, hydrochlorination products of piperilene and cyclopentadiene, respectively, were used as alkenylating agents. It was demonstrated that the reaction could be performed in one or two stages. The obtained compounds were found to be effective inhibitors of acid corrosion of steel.

Keywords: 4-chloro-pentene-2, 3-chlorocyclopentene, alkenylation, Claisen rearrangement, corrosion inhibitors.

*Received 05.03.2025.***Об авторах/About the authors****ХУСНУТДИНОВ Раиль Альтафович**

Уфимский институт химии, УФИЦ РАН, Россия.
И.о. директора, с.н.с. лаборатории фармакофорных
циклических систем, канд. хим. наук.
Email: chemdir@anrb.ru

ХУСНИТДИНОВ Камилъ Рамилевич

Уфимский институт химии, УФИЦ РАН, Россия.
Инженер лаборатории органических
функциональных материалов.
Email: khusnitdinoff@yandex.ru

АБДРАХМАНОВ Ильдус Бариевич

Уфимский институт химии, УФИЦ РАН, Россия.
Г.н.с. лаборатории фармакофорных
циклических систем, проф., д-р хим. наук.
Researcher ID F-3925-2016
Email: 020142@mail.ru

ШАРАФУТДИНОВ Вакиль Мульткаманович

Уфимский институт химии, УФИЦ РАН, Россия.
Инженер лаборатории органических
функциональных материалов, канд. хим. наук.
Email: v.mulkaman@yandex.ru

МУСТАФИН Ахат Газизьянович

Уфимский институт химии, УФИЦ РАН, Россия.
Г.н.с. лаборатории органических
функциональных материалов, проф., д-р хим. наук.
Институт химии и защиты в чрезвычайных ситуациях,
УУНиТ, Россия.
Зав. кафедрой физической химии и химической экологии.
Researcher ID L-8739-2016
Email: agmustafin@mail.ru

KHUSNUTDINOV Rail' Al'tafovich

Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center
of RAS, Russia.
Acting Director, Senior Researcher of the Laboratory
of Pharmacophoric Cyclic Systems, PhD in Chemistry.
Email: chemdir@anrb.ru

KHUSNITDINOV Kamil' Ramilevich

Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center
of RAS, Russia.
Engineer of the laboratory of organic functional materials.
Scopus Author ID 55382178600
Email: khusnitdinoff@yandex.ru

ABDRAKHMANOV Ildus Barievich

Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center
of RAS, Russia.
Chief Researcher of the Laboratory of Pharmacophoric
Cyclic Systems, Professor, Doctor of Chemical Sciences.
ORCID ID 0000-0002-7609-5443
Researcher ID F-3925-2016
Scopus ID 7004593524
Email: 020142@mail.ru

SHARAFUTDINOV Vakil' Mul'kamanovich

Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center
of RAS, Russia.
Engineer of the laboratory of organic functional materials,
PhD in Chemistry.
Scopus Author ID 6701918987
Email: v.mulkaman@yandex.ru

MUSTAFIN Akhat Gaziz'yanovich

Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center
of RAS, Russia.
Chief Researcher of the Laboratory of Organic Functional
Materials, Professor, Doctor of Chemical Sciences.
Ufa University of science and technology, Russia.
Head of the Department of Physical Chemistry
and Chemical Ecology.
ORCID ID 0000-0002-8342-8787
Researcher ID L-8739-2016
Scopus ID 57191676129
Email: agmustafin@mail.ru