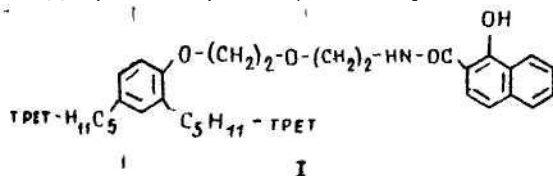


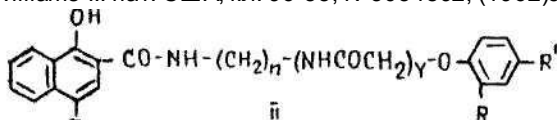
Изобретение относится к области органической химии, к новым химическим соединениям, конкретно, к β -[β -(2',4'-Ди-трет-амилфенокси)-этилокси]-этиламида 1-окси-2-нафтойной кислоты формулы I



и способу его получения, который может найти применение в качестве голубой защищаемой компоненты для цветной фотографии.

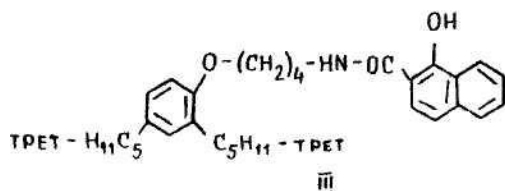
Заявляемое соединение, его свойства и способ получения не описаны в научно-технической и патентной литературе.

Известно, что амиды оксинафтойных кислот общей формулы II широко используются за рубежом как компоненты цветного проявления [Welsberger A., Salminen I.F., Vittum P.W., Rochester N.V., пат. США, кл. 96-55, №2474293 (1949); Weisberger A., Salminen I.F., Vittum P.W., Williams I., пат. Канад. №518196 (1955); Geldhill R.I., Williams I., пат. США, кл. 96-55, №3034892, (1962)],



где $R = R' = C_4H_9, C_5H_{11}$; $Z = H, Cl, OH, OCH_3, CONHPh$; $n = 2-4$; $y = 0, 1$.

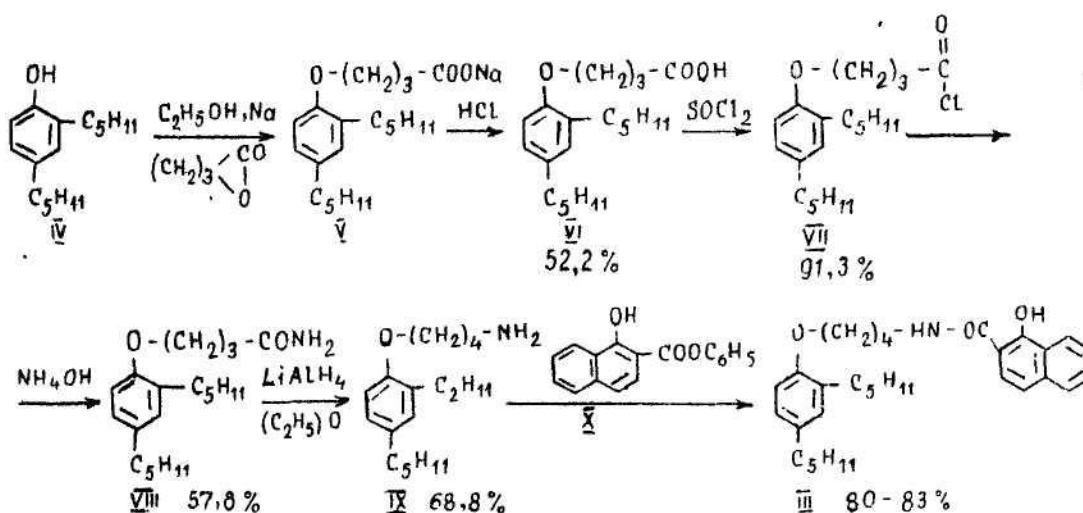
Ближайшим аналогом заявляемого соединения как по структуре, так и по характеру действия является δ -(2',4'-Ди-трет-амилфенокси) бутиламид 1-окси-2-нафтойной кислоты формулы III, способы получения которого описаны в патентах США №№ 2474293 (1949), 3034892 (1962), 2772162 (1956). Этот амид и выбран нами в качестве прототипа.



Однако, заявляемое соединение I не может быть получено ни одним из этих способов. К тому же, они имеют существенные недостатки.

Согласно патенту США №2772162 (1956) соединение III получают конденсацией 2,4-ди-трет-амилфенола (IV) с γ -бутиролактоном с последующим превращением полученной δ -(2,4-ди-трет-амилфенокси)-масляной кислоты (VI) в хлорангидрид VII, взаимодействием его с аммиаком, восстановлением амида VIII до амина IX и конденсацией последнего с нафтосалолом (X) по схеме 1:

Схема 1.



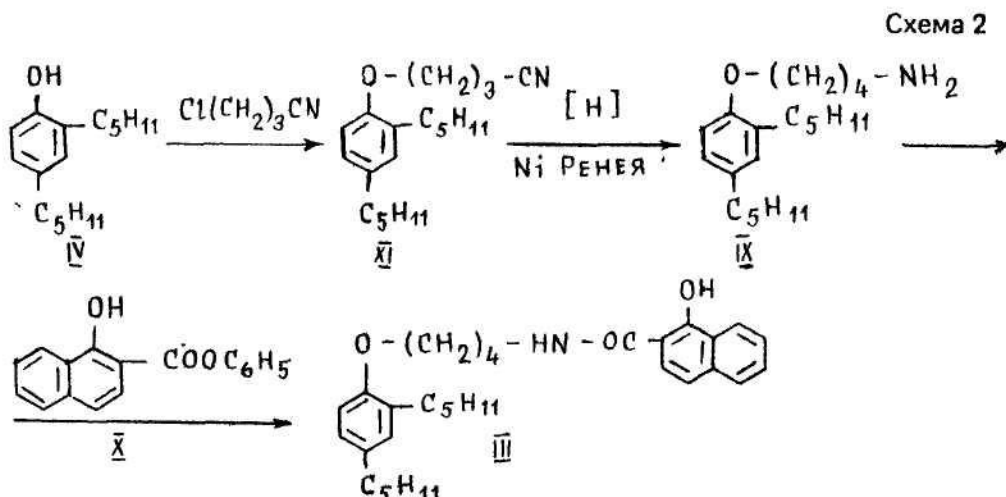
Общий выход 16-18%.

Недостатками этого способа являются:

1. Низкий выход целевого продукта - 16-18% (в расчете на исходный 2,4-ди-трет-амилфенол).
2. Пожаро- и взрывоопасное вследствие применения алюминогидрида лития и больших объемов диэтилового эфира.
3. Использование высокотоксичного, вызывающего коррозию оборудования хлористого тионила.
4. Многостадийность (6 стадий), трудоемкость, технологическая сложность процесса.

Известен (пат. США №№ 2474293, 3034892) также способ получения соединения III взаимодействием 2,4-ди-трет-амилфенола (IV) с γ -хлорбутиронитрилом в присутствии триметилбензиламмония с последующим

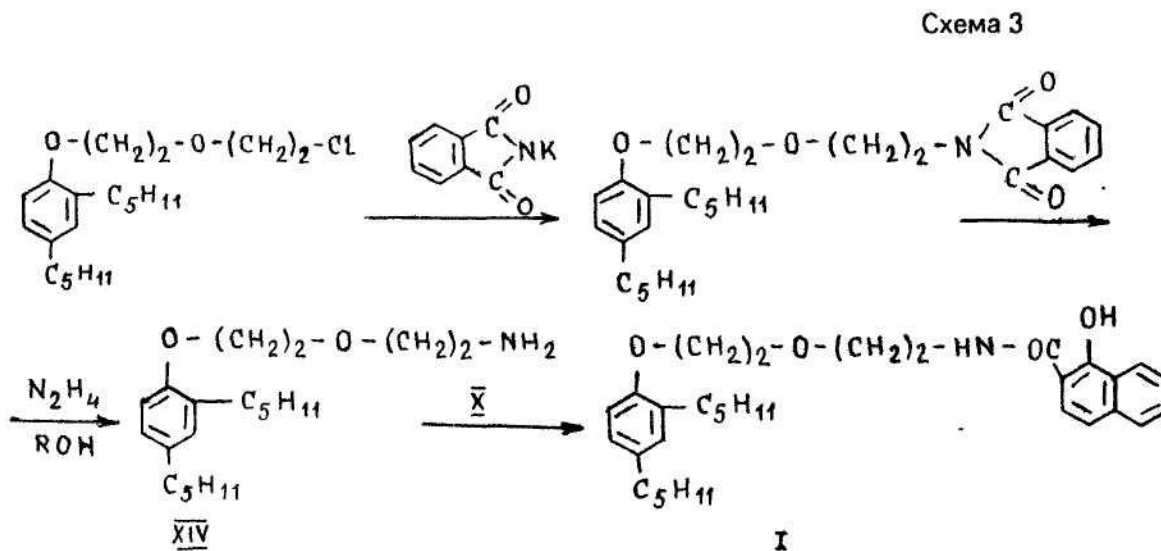
восстановлением γ -(2,4-ди-трет-амилфенокси)-пропионитрила (XI) до соответствующего амина IX. Последний при конденсации с нафтосалолом (X) образует амид III по схеме 2:



Несмотря на хороший выход соединения III (около 70%) и упрощенную схему его синтеза, рассматриваемый способ получения амида III имеет существенный недостаток - это взрыво- и пожароопасность процесса восстановления γ -(2,4-ди-трет-амилфенокси)-пропионитрила (XI), который осуществляется водородом в автоклаве при 50-200°C и давлении 50-200 атм в присутствии таких пиррофорных катализаторов как никель и кобальт Реня.

Задача изобретения состоит в расширении ассортимента голубых защищаемых компонент для цветной фотографии и разработке способа получения β -[β' -(2',4'-Ди-трет-амилфенокси)-этилокси]-этиламида 1-окси-2-нафтойной кислоты (I) на основе доступного отечественного сырья, который отличался бы простотой, безопасностью процесса, обеспечивал высокий выход и качество целевого соединения.

Поставленная задача достигается получением заявляемого соединения формулы 1 в 3 стадии путем взаимодействия β -[β' -(2',4'-Ди-трет-амилфенокси)-этилокси]-этилхлорида (XII) с фталимидом калия, последующего расщепления образующегося при этом N- β -[β' -(2',4'-Ди-трет-амилфенокси)-этилокси]-этилфаламида (XIII) гидразингидратом до соответствующего амина XIV и конденсации последнего с нафтосалолом. Реакция протекает по схеме 3:



Необходимое для этой цели ключевое соединение β -[β' -(2',4'-Ди-трет-амилфенокси)-этилокси]-этилхлорид (XII) гладко и с высоким выходом образуется при алкилировании 2,4-ди-трет-амилфенола дешевым и доступным β , β' -дихлордиэтиловым эфиром (хлорексом) в присутствии щелочей. Способ получения его описан в заявке, которая находится в настоящее время на рассмотрении в НИЦПЭ Украины (№В 4100220 от 18.01.94. Авторы: Ю.М.Ютилов, И.А.Свертилова).

Превращение хлорида XII в амин XIV, казалось, могло быть легко осуществлено одним из наиболее распространенных в практике способов - путем реакции с аммиаком. Однако, как показали многочисленные опыты, взаимодействие указанного хлорида с аммиаком протекает неоднозначно с образованием сложной смеси аминов, которую не удастся разделить.

И лишь метод Габриэля позволяет осуществить переход от хлорида XII к соответствующему амину XIV через фталимид XIII, который получают путем нагревания хлорида XII с фталимидом калия в диметилформамиде при кипении реакционной смеси (160-170°C в масляной бане) в течение 6-8 часов. Он представляет собой белоснежное кристаллическое вещество с температурой плавления 48-49°C. Почти не растворим в воде, но легко растворяется в большинстве органических растворителей. Состав и структура его установлены

с помощью элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Расщепление N-β-[β'-(2',4'-Ди-трет-амилфенокси)-этилокси]-этилфаламида (XIII) гладко проходит при нагревании его с гидразингидратом в спиртовой среде. Протекает оно с равным успехом в метаноле, этаноле, бутаноле, в пропиловом и изо-пропиловом спиртах (то есть при 60-120°C). На холоду реакция не идет, но уже при 45-50°C наблюдается выделение фталилгидразида. Спирты с более высокой температурой кипения не использовались ввиду их дефицитности.

Получаемый при этом амин XIV является почти бесцветной вязкой жидкостью с температурой кипения 177-178°C/1мм рт.ст. Растворим в большинстве органических растворителей и почти не растворим в воде.

Последняя стадия получения соединения 1 - конденсация амина XIV с нафтасалолом осуществляется при нагревании эквимолекулярных количеств реагентов в течение 1,5-2 часов при 160-165°C (в бане). Выход соединения при этом составляет 88-90% в расчете на взятый в реакцию амин XIV и 66-67% в расчете на исходный β-[β'-(2',4'-Ди-трет-амилфенокси)-этилокси]-этил-хлорид (XII).

Все новые химические соединения I, XIII и XIV зарегистрированы во Всероссийском научном центре безопасности биологически активных веществ (ВНЦБАВ) п/о Ст.Купавна под №№7916787, 7916887, 7916987 от 12.05.87. Их строение и состав установлены с помощью ИК-, ПМР-спектроскопии и элементного анализа. Контроль чистоты осуществлен с помощью жидкостной хроматографии на скоростном жидкостном хроматографе "Милихром".

Для лучшего понимания существа изобретения приводим примеры получения заявляемого соединения I.

Получение N-β-[β'-(2',4'-Ди-трет-амилфенокси)-этилокси]-этилфаламида (XIII).

Пример 1. Смесь 225 г (0,66 моль) β-[β'-(2',4'-Ди-трет-амилфенокси)-этилокси]-этилхлорида (XII) и 185 г (1 моль) фаламида калия нагревают при кипении и перемешивании в 1 л диметилформамида в течение 6 часов (температура в масляной бане 160-170°C). Затем отгоняют почти досуха растворитель в вакууме водоструйного насоса, а остаток охлаждают и смешивают с 150-200 мл холодной воды. Маслообразный продукт отделяют, растворяют в 0,5 хлороформа и сушат раствор хлористым кальцием. После отгонки растворителя получают 268-274 г (90-92%) масла, которое при охлаждении кристаллизуется. (Фаламид XIII без перекристаллизации может использоваться в дальнейших превращениях). Блестящие бесцветные пластинки из спирта с Т.пл. 48-49°C. Найдено: С 72,0; Н 8,0; N 3,2%. $C_{28}H_{37}NO_4$. Вычислено: С 71,8; Н 8,3; N 3,1%.

В ИК спектре этого соединения (в вазелиновом масле) имеются интенсивные полосы поглощения в области 1705, 1715, 1770 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям C=O группы.

Пример 2. Фаламид XIII получают по аналогии с вышеописанным, увеличив время нагревания смеси до 8 часов. Выход продукта реакции составляет 274-277 (92-93%).

Получение β-[β'-(2',4'-Ди-трет-амилфенокси)-этилокси]-этиламина (XIV).

Пример 3. К раствору 283 г (0,65 моль) N-β-[β'-(2',4'-Ди-трет-амилфенокси)-этилокси]-этилфаламида в 2,5 л одного из спиртов C_1-C_4 приливают 65 мл (1,3 моль) 98%-ного гидразингидрата и нагревают при кипении в течение 1,5-2 часов. После охлаждения реакционной массы отфильтровывают белый творожистый осадок фталил гидразида и промывают его 100-150 мл спирта. Растворитель отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме. Без предгона собирают вязкую почти бесцветную жидкость с Т.кип. 177-178°C/1-2мм рт.ст. Выход 161-167 г (77-80%). Найдено: С 74,9; Н 11,0; N 4,2%. $C_{20}H_{35}NO_2$. Вычислено: С 74,7; Н 11,0; N 4,4%.

ПМР спектр (CCl_4 , стандарт TMS, 60 МГц) м.д.: фенольный фрагмент: 7,03 (1H, с); 6,62 (1H, д, $J = 8$ Гц); 6,92 (1H, д, $J = 8$ Гц); трет-амильный заместитель: 1,66 (4H, кв, $2CH_3$); 1,28 (6H, с, $2CH_3$); 0,58 (6H, т, $2CH_3$); 1,15 (6H, с, $2CH_3$); две этиленовые группы: 3,95-3,41 (4H, м, CH_2-CH_2).

Получение β-[β'-(2',4'-Ди-трет-амилфенокси)-этилокси]-этиламида 1-окси-2-нафтойной кислоты (I).

Пример 4. Смесь 160,5 г (0,5 моль) β-[β'-(2',4'-Ди-трет-амилфенокси)-этилокси]-этиламина (XIV) нагревают в течение 1,5-2 часов при 160-165°C (в бане) с 132 г {0,5 моль} нафтосалола. Затем отгоняют при этой температуре в вакууме водоструйного насоса около 44 г фенола, а остаток выливают в двухлитровый стакан, содержащий 1,3 л охлажденного до 10°C изо-пропанола. Выпавший светло-розовый осадок отфильтровывают и сушат. Выход 216-220 г (88-90%). После перекристаллизации из гептана с активированным углем Т.пл. 83-83,5°C (бесцветные пластинки). Найдено: С 75,5; Н 8,6; N 3,0%. $C_{31}H_{41}NO_4$. Вычислено: С 75,7; Н 8,4; N 2,9%.

Спектр ПМР (CCl_4 , стандарт TMS, 60 МГц м.д.: фенольный фрагмент: 7,05 (1H, с); 6,62 (1H, д, $J = 8$ Гц); 6,98 (1H, д, $J = 8$ Гц); третамильный радикал: 1,66 (4H, кв, $2CH_3$); 1,24 (6H, с, $2CH_3$); 1,15 (6H, с, $2CH_3$); 0,57 (6H, т, $2CH_3$); две этиленовые группы: 4,04-3,59 (4H, м, CH_2-CH_2 ; нафтойный фрагмент: 7,52-7,18 ($C_{10}H_6$, м).

Полученный таким путем β-[β'-(2',4'-Ди-трет-амилфенокси)-этилокси]-этиламид 1-окси-2-нафтойной кислоты (I) может быть использован в цветной фотографии в качестве голубой защищаемой компоненты. По своим фотографическим показателям новая компонента не уступает известной δ-(2',4'-Ди-трет-амилфенокси)-бутиламиду 1-окси-2-нафтойной кислоты (III), но является более доступной и дешевой по сравнению с последней.

Для иллюстрации приводим результаты фотографических испытаний новой компоненты I и известной III, взятой в качестве эталона (таблица).

Положительный эффект от реализации изобретения усматривается в создании новой голубой защищаемой компоненты для цветных фотоматериалов и разработке технологически простого, удобного и эффективного способа получения ее на основе доступного и дешевого отечественного сырья (хлорекса), который гарантирует высокий выход (66-67%) и качество готового продукта.

Наименование компоненты	Рецепт эмульсии	Ад. г/м ²	Д _{мин} + 0,2			Д _{мин}
					Д _{макс}	
Компонента I	РМВ	1,76	220	1,2	2,40	0,09
Компонента III (эталон)	—	1,70	210	1,1	2,36	0,09