成黄成色剂 2-十六烷氧基苯甲酰乙酰基-(2'-氯-5'-苯胺磺酰基)苯胺氯化产物的鉴识

张 斌* 赵玉芬 刘丽珍 徐萌山 陈德俊

(中国科学院化学研究所,北京)

据报道成黄成色剂 2-十六烷氧基苯甲酰乙酰基-(2'-氯-5'-苯胺 磺 酰 基)苯 胺(1)的 氯化一般发生在 β -二酮的亚甲基碳原子上^[1]. 我们发现在氯仿中,1 用二氯硫酰氯化却 发生在苯醚长链烷氧基的 β 原子上,生成化合物 2. 2 在十八烷基化硅胶为填充剂 $(5 \mu m)$ 的高压液相色谱图中仅显示一个单峰(以甲醇为流动相).

$$\begin{array}{c} OC_{16}H_{33}-n & Cl \\ \\ -COCH_2CONH \\ \\ SO_2NE: \\ \\ OCH_2CHCl(CH_2)_{13}CH_3 & Cl \\ \\ -COCH_2CONH \\ \\ \\ \\ \end{array}$$

1的紫外吸收峰为 $220(3.7\times10^4)$ **、 $252(2\times10^4)$ 和 $322(7.5\times10^3)$ nm; 2则为 $252(1.26\times10^4)$ 和 $322(1.4\times10^4)$ nm. 1 在 $220(3.7\times10^4)$ nm 的吸收在 2 中消失.

1与**2**的红外光谱表明, $1690 \,\mathrm{cm^{-1}}$ 处的吸收峰变化不大, 而**2**在 $1200 \,\mathrm{al}\, 1300 \,\mathrm{cm^{-1}}$ 处则有强吸收^[3a]; 在 530, 620, 820, 910, $940 \,\mathrm{cm^{-1}}$ 处出现新的或增强的吸收^[3b], 可能分别为不饱和醚和 $\mathrm{C-Cl}$ 键的吸收.

1的 ¹HNMR δ 值为 0.8(3H, t, CH₃)、4.0(2H, t, OCH₂)、4.0(2H, s, COCH₂CO)、10.2(1H, s, CONH)、9.0(1H, s, SO₂NH). 2 的 δ 值为 0.8(3H, t, CH₃)、4.0(2H, t, OCH₂)、6.0(1H, s, —CH)、9.0(1H, s, SO₂NH)^[3].

1的质谱 (m/z)***为 28(96)、65(55)、92(97)、93(94)、121(54)、126(60, HNPhCl)、136(60)、281(70, $C_{12}H_{10}$ $\stackrel{+}{N}ClO_2S$)、342(12)、356(10)、394(3)。**2**的质谱 (m/z) 为 28(15)、65(10)、92(40)、93(7)、121(52)、126(8)、136(50)、280(5)、342(12)、357(4)。 氯化前后质谱的最大变化是:**2**中十六烷基部分的碎片峰远比**1**中的强得 多.**2**的质谱中在 m/z 41~125 间有清楚的正烷基碎片峰^[3c],间隔 14,丰度从 98 逐渐减至 20。

¹⁹⁸²年5月10日收到。修改稿1983年4月5日收到

^{*} 通讯联系人.

^{**} 括号内数值为 ε_{max} ,

^{***} 括号内数据为丰度。

2 于 220°C 减压裂解时得到三部分裂解物: 第一部分为蒸出的液体; 第二部分为凝结于分馏柱上的无色固体, 加热变红; 第三部分为釜底残留的黑色物. 第一部分的液体质谱 (m/z) 为 91 (50, $C_4H_8Cl^+$)、105 (20, $C_5H_{10}Cl^+$)、119 (8, $C_6H_{12}Cl^+$)、133 (5, $C_7H_{14}Cl^+$)、260 (5, $C_{16}H_{32}Cl^+$). 碎片 m/z 91、105、119 中,以 91 为最高,推测分别为 $C_4H_8Cl^+$ 、 $C_5H_{10}Cl^+$ 、 $C_6H_{12}Cl^+$ 三个碎片峰,与碳链大于六的氯化物一般有 $C_8H_6Cl^+$ 、 C_4H_5Cl 、 $C_5H_{10}Cl^+$ 碎片峰的质谱相似[Se]。此液体的 ¹H 核磁共振 δ 值为 0.8(3H, t, CH_3)、2.7 (3H, s, CH_3C)、3.5 (2H, t, OCH_2)、6.78 (1H, t, Ph-H)、6.85 (1H, d, Ph-H), 7.35 (1H, t, Ph-H), 7.6 (1H, d, Ph-H). 高压液相色谱显示单峰. 其 2, 4—二硝基苯腙衍生物的裂解碎片 (m/z) 为316. 这些数据表明,2 裂解生成的第一部分液体可能是 o- $CH_3COC_6H_4OCH_2CHClC_{14}H_{39}$ [4].

釜底黑色物的 最大碎片峰为 m/z 352, 可能系 $C_6H_5NHSO_2C_6H_3CINHCOCH_2CO+$ 碎片.

综上结果表明,1 的氯化发生在成色剂的苯醚长链烷氧基的 β 碳原子上,生成化合物2. 这或许是位阻作用的结果,并与 Tabushi 等报道 50 的烷基硫砜与硫酰氯进行离子型氯化完全发生在 β 碳原子上的结果相似。

实 验

熔点未经校正。 UV 用 Specord 型分光光度计在 95% 乙醇中测定。 IR 用岛津IR-430 型红外光谱仪测定,KBr 压片。 ¹H NMR 用 Cameca-RMN 250 MHz核磁共振仪测定,TMS 作内标,CDCl₃ 为溶剂。MS 用 AEI MS-50 型仪测定。

2-+ 六烷氧基苯甲酰乙酰基-(2'- - 5)-苯胺磺酰基)苯胺(1)的氯化

于 $0\sim5^{\circ}$ C 下,将 $20\,\mathrm{mL}$ 含 $2.6\,\mathrm{g}(0.019\,\mathrm{mol})$ SO₂Cl₂ 的 CHCl₃ 溶液滴于溶有 $12\,\mathrm{g}$ (0.018 mol) **1** 的 $50\,\mathrm{mL}$ CHCl₃ 溶液中,反应 $0.5\mathrm{h}$ 后抽除 CHCl₃. 加入 $30\sim60^{\circ}$ C 石油醚 振摇,得 $10.4\,\mathrm{g}$ 化合物 **2**, 为白色粉末,m. p. 69.5° C. 用 VPO 法测得分子量 $650\,\mathrm{m}$ 729 (计算值: 704).

[分析] C₃₇H₄₈O₅SN₂Cl₂ 计算值: C, 63.16; H, 6.83; N, 3.98; Cl, 10.31. 实测值: C, 62.89; H, 6.86; N, 3.89; Cl, 10.05.

2 的裂解

2 在水泵减压下, 于 240℃ 裂解分馏, 收得约占原料 1/3 的液体.

[分析] $C_{24}H_{39}O_2Cl$ 计算值: Cl, 8.88. 实测值: Cl, 9.41, 9.33. 含氮量 <0.30. 2'-+ 六烷氧基苯甲酰乙酰基-(2'-氣-5'-苯胺磺酰基)苯胺由中国科学院感光化学 研究所蒋丽金、周庆复等同志惠赠, 特此致谢。

参考文献

- [1] K. Kueffner, H. Glockner, Ger. Offen. 2, 114, 557 (1972); cited in C. A. 78, 153682j (1973).
- [2] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, "Spectrophotometric Identification of Organic Compounds", 3rd ed., (a) p. 94; (b) p. 114, 120; (c) p. 36, New York, John Wiley, 1974.
- [3] H. J. Hofmann, H. J. Köhler, M. Scholz, C. Weiss, Z. Chem. 11, 264 (1971).
- [4] J. March, "Advanced Organic Chemistry", 2nd ed., p. 514, New York, McGrill-Hill, 1977.
- [5] I. Tabushi, Y. Tamaru, Z. Yoshida, Tetrahedron 30, 1457 (1974).

THE CHLORINATION PRODUCT OF 2-HEXADECYLOXY-BENZOYL ACETYL-(2'-CHLORO-5'-SULFONYLANILINO) - ANILINE BY SULFURYL CHLORIDE

ZHANG BIN (MARY PIN CHANG)* ZHAO YU-FEN

Liu Li-zhen Xu Meng-shan Chen De-jun

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

Much work has been recorded in the literature concerning chlorination of photographic couplers. However, no detailed report can be found with the coupler of the structure 1. In this paper, the chlorination of 1 using SO₂Cl₂ in CHCl₃ was shown to give the chlorination product 2. UV, IR, ¹H NMR and MS of the chlorination product are compared with that of 1, and with those reported in the literature for benzoylacetanilide.

Thermolysis of 2 gives a liquid fraction, HPLC shows one peak, which was identified by ¹H NMR and MS to be o-CH₃COC₆H₄OCH₂CHClC₁₄H₂₉. Elemental analyses as well as MS of its 2, 4-dinitrophenyl hydrazone agree well with the structure assigned.