

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АМИНОМЕТИЛИРОВАННЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ О-ПРОПЕНИЛФЕНОЛА**

**А.М.МАГЕРРАМОВ, М.Р.БАЙРАМОВ,
Г.М.МЕХТИЕВА, М.А.АГАЕВА, И.Г.МАМЕДОВ**
Бакинский Государственный Университет
Абель Мамедали оглы Магеррамов, rector @bsu.ru

Проведены реакции аминометилирования о-пропенилфенола с формальдегидом и вторичными аминами (по Манниху) и получены соединения, содержащие в структурах аминотильный фрагмент, гидроксильную группу, а также кратную пропенильную связь, сопряженную с ароматическим ядром. Структуры указанных синтезированных соединений подтверждены данными ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Предварительные испытания их показали, что они могут найти применение в качестве присадок к смазочным маслам, ингибиторов коррозии металлов, стабилизаторов полимерных материалов и др.

Фенолы и их функционально замещенные производные являются объектом систематических исследований. Среди фенольных соединений, обладающих полезными функциональными свойствами, важное место занимают азот, серу и фосфорсодержащие производные [1]. Наличие в их структурах указанных гетероатомов, гидроксильной группы и др. фрагментов позволило создать на их основе высокоэффективные стабилизаторы к полимерным материалам, антиокислительные и противокоррозионные присадки к смазочным маслам и топливам, катализаторы и др. [2-5].

В частности, реакциями конденсации фенолов, алкилфенолов, а также нафтолов с первичными или вторичными аминами и формальдегидом синтезированы многочисленные органические соединения, обладающие полифункциональными свойствами.

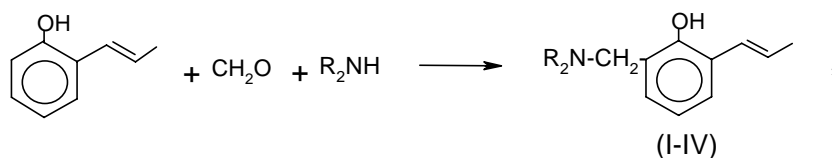
Следует отметить, что аминотильные производные фенолов, а также алкенилфенолов являются эффективными ингибиторами коррозии металлов и присадками к смазочным маслам и топливам [6-9].

Проведение дальнейших целенаправленных исследований в этой области оправдано с теоретической и практической точки зрения. Настоящая статья посвящена синтезу аминометилированных производных о-пропенилфенола. Следует отметить, что в литературе основное внимание уделено синтезу аминотилзамещенных производных изопропенилфенолов.

С целью включения в структуру о-пропенилфенола азотсодержащего фрагмента, нами осуществлена реакция тройной конденсации о-пропенилфенола с формальдегидом и вторичными аминами (по Манниху). Исходный о-пропе-

нилфенол был получен по известной методике – изомеризацией о-аллилфенола [10]. В качестве аминов использовались диметиламин, диэтиламин, пиперидин и морфолин.

Реакция аминотетирования проводилась при эквимольных соотношениях реагентов, температуре 70-75⁰С в течение 4-5 час по нижеприведенной схеме:



где: R = -CH₃ (I), -C₂H₅ (II), NR₂ = -N (III), NR₂ = -N (IV)

По завершении экспериментов продукты реакции подвергались разгонке под вакуумом (0,3 мм рт.ст.), отгонялись не вступившие в реакцию вещества, а целевые соединения – аминотетированные производные о-пропенилфенола оставались в колбе (в остатке).

Они представляют собой вязкие массы, хорошо растворимые в ароматических растворителях и спиртах. В зависимости от взятого на реакцию амина цвет их меняется от соломенно-желтого до темно-бордового.

Физико-химические показатели синтезированных соединений приведены в табл.1.

Таблица 1

№	Название	Выход, %	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Цвет
I	6-диметиламинотетил-2-пропенилфенол	62,3	1,5123	1,0028	темно-желтый
II	6-диэтиламинотетил-2-пропенилфенол	88,3	1,5114	1,0036	бордовый
III	6-пиперидинотетил-2-пропенилфенол	76,0	1,5085	1,0434	темно-бордовый
IV	6-морфолинотетил-2-пропенилфенол	80,7	1,5110	1,1016	соломенно-желтый

Как видно из данных табл. 1, выходы целевых соединений колеблются от 62,3 до 88,3% в зависимости от природы взятого амина.

Высокие выходы аминотетильных производных достигаются при использовании морфолина (80,7%) и диэтиламина (88,3%).

Структуры синтезированных ненасыщенных азотсодержащих фенольных соединений подтверждены данными ИК- и ЯМР-спектроскопии.

В ЯМР ¹H-спектре соединения I обнаружены следующие характерные сигналы (ацетон-d₆, δ, м.д.): 1,17 т (6H, 2CH₃); 1,88 д (3H, CH₃); 3,75 с (2H, CH₂-N); 6,29 м (1H, HC=); 6,63 (1H, CH=); 6,65-7,3 (3H, аром); 10,5 с (1H, OH).

Спектр ЯМР ¹H соединения II (ацетон-d₆, δ, м.д.): 1,18 т (6H, 2CH₃); 1,89 д (3H, CH₃); 2,58 к (4H, 2CH₂); 3,75 с (2H, CH₂-N); 6,29 м (1H, HC=); 6,63 (1H, CH=); 6,65-7,3 (3H, аром); 10,5 с (1H, OH). ЯМР ¹³C-спектр: 12,3; 18,7; 46,8; 57,1; 118,7; 123,1; 123,9; 124,6; 125,2; 126,8; 128,5; 157,5.

ЯМР ^1H -спектр соед. III (ацетон- d_6 , δ , м.д.): 1,35-1,71 м (6H, 3CH_2); 1,9 д (3H, CH_3); 3,59 с (2H, CH-N); 6,15 м (1H, CH=); 6,62 (1H, CH=); 6,55-7,2 (3H, аром); 10,4 с (1H, OH). ЯМР ^{13}C -спектр: 18,9; 24,8; 26,7; 44,9; 62,8; 118,6; 123,4; 124,1; 124,8; 125,2; 128,1; 128,6; 156,9.

ЯМР ^1H -спектр соед. (IV) (ацетон- d_6 , δ , м.д.): 1,89 д (3H, CH_3); 2,55 т (4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$); 3,65 т (4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$); 3,66 с (2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 6,3 т (1H, CH=); 6,67 (1H, CH=); 6,7-7,4 (3H, аром); 10,55 с (1H, OH). ЯМР ^{13}C -спектр: 18,3; 43,4; 62,3; 66,7; 118,3; 118,9; 121,8; 125,7; 126,1; 126,9; 127,4; 155,8.

Данные ЯМР-спектроскопии показали, что во всех спектрах обнаруживаются сигналы, подтверждающие наличие в структуре аминотетраметилрованного о-пропенилфенола цис-пропенильного фрагмента (5-10%). Кроме того, наблюдается образование внутримолекулярной водородной связи между азотом аминотетраметильной группы и OH-группой.

Предварительные испытания синтезированных нами соединений показали, что они могут найти применение в качестве присадок к смазочным маслам, ингибиторов коррозии металлов, стабилизаторов полимерным материалам и т.д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р. Химия алкенилфенолов. Баку, изд. БГУ, 2002, 246 с.
2. Кондратьев В.В., Кириллов Н.С., Бобырь О.В. Фенольные основания Манниха как катализаторы отверждения эпоксидно-титанополимерных композиций // Хим. техн., 2005, №7, с.13.
3. Terada Masahiro. Катализируемые хиральной кислотой Бренстеда прямые реакции Манниха через электрофильную активацию. J.Amer.Chem. Soc., 2004, 126, №17, с. 5356 // РЖХ 2005, 05.24-19 Ж 62.
4. Vang Rifand, Zhao Rusheng. Автокатализируемая реакция типа Манниха для синтеза высокозамещенных α -аминометилфосфонатов // Synthesis, 2003, №66 с.887 //РЖХ-2005 0.5.11-19Ж.312.
5. Пат 6749651 США. Композиции добавок к топливу, содержащие продукт конденсации Манниха, поли(оксиалкилен)моноол и карбоновую кислоту. МПК⁷ C10L 1/18, 2004 // РЖХ 2005.05.08-19П198П.
6. Пат 6800103 США. Детергенты на основе вторичных аминов. МПК⁷ C10L 1/18, 2004 // РЖХ 2005 05.08-19П234П.
7. Zange Yes, Hoogeveen Sonya. Региоселективное аминотетраметилирование бициклических фенолов.// Heterocycles, 2000, 53, №1, с.197//РЖХ 2002, 02.10-19Ж252.
8. Пат 2244734 Россия. Способ получения высокощелочной модифицированной сульфонатной присадки к смазочным маслам. МПК⁷ C10 M 159/24, 2005//РЖХ 2005 05.14-19П.221П.
9. Пат 6511519 США. Добавки к топливу, содержащие продукт конденсации Манниха поли(оксиалкилен)полиолефина и карбоновой кислоты. МПК⁷ C10L 1/18, 2003 // РЖХ 2003 03.15-19П186П.
10. Органические реакции. Справочник II сб., М., 1950, Под ред. Тарбел, Д.Стенли, стр 56-58.

O-PROPENİLFENOLUN AMİNOMETİL TÖRƏMƏLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI

**A.M.MƏHƏRRƏMOV, M.R.BAYRAMOV,
G.M.MƏHDİYEVA, M.A.AĞAYEVA, İ.Q.MƏMMƏDOV**

XÜLASƏ

Tərkibində aminometil, hidroksil qrupu və eləcə də propenil qrupunun aromatik halqa ilə qoşulmuş ikiqat rabitə saxlayan o-propenilfenol əsasında Mannix reaksiyası üzrə ikili aminlərlə aminometilləşmə məhsulları sintez edilmişdir.

İlkin sınaqlar göstərmişdir ki, bu birləşmələr sürtkü yağlarına aşqar, metalların korroziyasına qarşı inhibitor, polimer materiallarına stabilizator kimi tətbiq oluna bilər.

Sintez olunmuş birləşmələrin quruluşu İQ- və NMR-spektroskopiyasının köməyi ilə təsdiq edilmişdir.

SYNTHESIS AND RESEARCH OF AMINOMETHYLATION DERIVATIVE OF O-PROPENYLPHENOL

**A.M.MAHARRAMOV, M.R.BAYRAMOV,
G.M.MEKHTIYEVA, M.A.AGAYEVA, I.G.MAMMADOV**

SUMMARY

On the basis of o-propenylphenol were conducted the reactions of aminomethylation with secondary amines (on Mannich) and were obtained compounds, which keep aminomethyl fragment, hydroxyl group, and also multiple propenyl connection, conjugate with an aromatic core. The early trial tests of the synthesized connections have shown, that they can be applied as lubricant dopes, corrosion inhibitors of metals of deflocculants of polymer stuffs etc. The structure of the indicated synthesized connections are affirmed by the data IR- and NMR-spectroscopy.