

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 1-ГЕПТИЛТИОЗАМЕЩЕННЫХ
3-(4'-МЕТИЛФЕНОКСИ)-2-ПРОПАНОЛОВ

А.М.МАГЕРРАМОВ*, М.А.МИРЗОЕВА, В.С.ГАСАНОВ,
Н.Д.САДЫХОВА*, М.А.АЛЛАХВЕРДИЕВ*

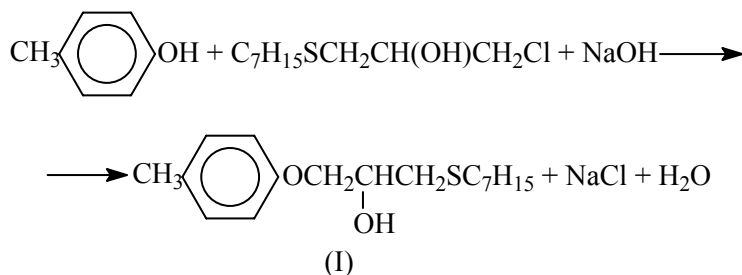
*Бакинский Государственный Университет

Азербайджанский Государственный Педагогический Университет

При взаимодействии 1-гептилтио-3-хлор-2-пропанола с п-крезолом в щелочной среде синтезирован 1-гептилтио-3-(4'-метилфенокси)-2-пропанол на основе которого получены его карбаматы, тиокарбаматы, ацил-, алкоксиметил и аминометилпроизводные. Установлено, что синтезированные соединения обладают антикоррозионными и антимикробными свойствами и улучшают качество смазочных масел М-11.

Как известно, в качестве присадок к смазочным маслам широко применяются различные азот- и серосодержащие органические соединения с различными функциональными группами и элементами [1].

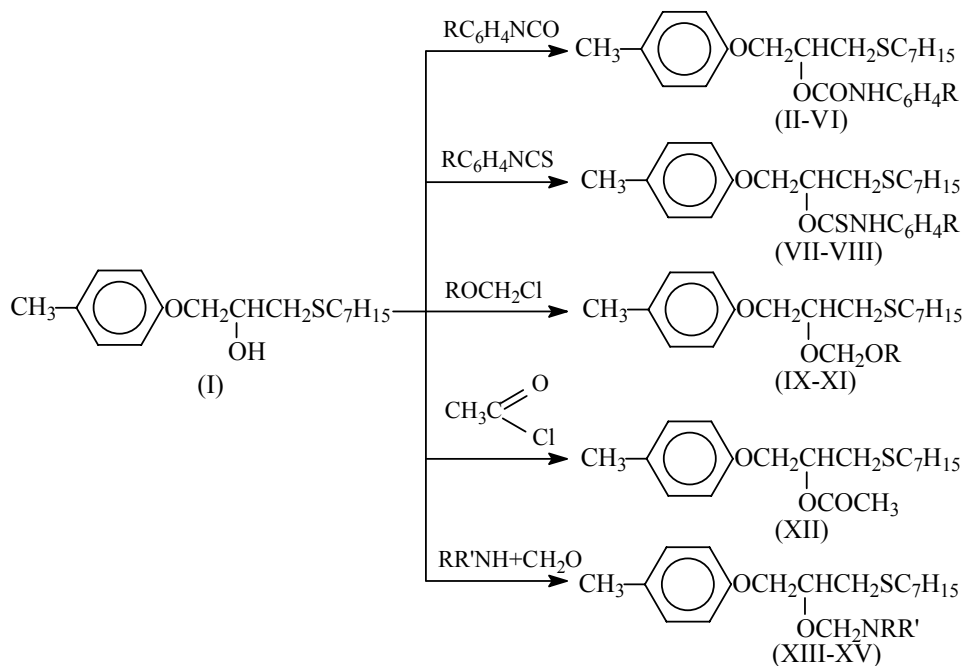
В продолжение исследований в области синтеза различных классов азот-серосодержащих соединений и изучения их функциональных свойств [2-7] нами были синтезированы 1-гептилтио-3-(4'-метилфенокси)-2-пропанол (I) на основе реакции 1-гептилтио-3-хлор-2-пропанола с п-крезолом. При дальнейшей реакции (I) с различными изоцианатами, тиоцианатами, ацелированием, алкоксиметилированием и аминометилированием были синтезированы различные карбаматы, тиокарбаматы, ацил-, алкоксиметил и аминометилпроизводные:



1-Гептилтио-3-(4'-метилфенокси)-2-пропанол является прозрачной жидкостью, обладающей характерным запахом со степенью чистоты 99,6% (определено методом ГЖХ). В ИК спектрах наблюдаются широкие спектры поглощения в области 3430-3460 см⁻¹, характерные для гидроксильных групп.

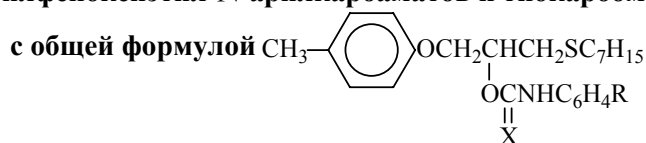
Действием на 1-гептилтио-3-(4'-метилфенокси)-2-пропанол ароматическими изоцианатами и изотиоцианатами, α-хлорэфирами, хлорангидридами и

вторичными аминами в присутствии формальдегида были синтезированы соответствующие производные по реакции:



Карбаматы (II-VI) – бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в ацетоне, хлороформе. Тиокарбаматы (VII-VIII) – желтоватые кристаллы, растворимые в хлороформе (табл.1).

Таблица 1
Физико-химические характеристики 1-гептилтиометил 3-(4'-метилфеноксиэтил)-N-арилкарбаматов и тиокарбаматов

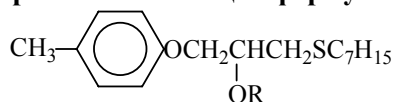



№ соед.	R	X	%	T _{кип} , °C	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
					H	C		H	C
II	H	O	66	61-62	3,32	7,61	C ₂₄ H ₃₃ NSO ₃	3,37	7,71
III	O-CH ₃	O	66	63-64	3,19	7,34	C ₂₅ H ₃₅ NSO ₃	3,26	7,46
IV	m-CH ₃	O	66	68-69	3,15	7,41	C ₂₅ H ₃₅ NSO ₃	3,26	7,46
V	O-Эл	O	62	76-77	2,96	7,01	C ₂₄ H ₃₂ CINSO ₃	3,10	7,11
VI	H-Сл	O	61	79-80	3,01	7,03	C ₂₄ H ₃₂ CINSO ₃	3,10	7,11
VII	H	C	64	123-124	3,17	14,78	C ₂₄ H ₃₃ NS ₂ O ₂	3,24	14,85
VIII	O-CH ₃	C	63	126-127	3,09	14,29	C ₂₅ H ₃₅ NS ₂ O ₂	3,14	14,36

Алкоксиметильные-, ацетильные и алкиламинометильные производные (IX-XV) – прозрачные, растворимые в различных органических растворителях жидкости с характерным запахом (табл. 2).

Таблица 2

Физико-химические характеристики алкоксиметокси-, ацилокси- и алкиламинометокси производных 3-(4'-метилфенокси)-1-гептилтио-2-пропанолов с общей формулой



№ соед.	Р	T _{кип} , °С (р.мм.рт.ст)	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MP _D		Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
					найдено	вычислено	Н	С		Н	С
IX	CH ₃ OCH ₂	204-205(1)	1.5101	1.0199	99.87	110.06	–	9.34	C ₁₉ H ₃₂ SO ₃	–	9.41
X	C ₂ H ₅ OCH ₂	212-213(1)	1.5082	1.0114	104.52	104.72	–	8.89	C ₂₀ H ₃₄ SO ₃	–	9.04
XI	C ₃ H ₇ OCH ₂	216-217(2)	1.5048	1.0017	109.10	109.35	–	8.60	C ₂₁ H ₃₆ SO ₃	–	8.69
XII	CH ₃ CO	184-185(1)	1.5065	1.0275	97.95	98.25	–	9.39	C ₁₉ H ₃₀ SO ₃	–	9.47
XIII	(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂	199-200(1)	1.5070	0.9803	115.85	116.01	3.60	8.30	C ₂₂ H ₃₉ NSO ₂	3.67	8.40
XIV	(C ₄ H ₉) ₂ NCH ₂	220-222(1)	1.4962	0.9530	134.60	134.60	3.10	7.21	C ₂₆ H ₄₇ N SO ₂	3.19	7.32
XV	 NCH ₂	187-188(1)	1.5150	1.0025	118.40	118.60	3.49	8.01	C ₂₂ H ₃₉ NSO ₂	3.55	8.13

В ИК спектрах синтезированных соединений (II-VIII) отсутствуют полосы поглощения в области 2250-2390, 1990-2140 и 3430-3460 см⁻¹, характеризующие наличие карбаматной, тиокарбаматной и NH группировок, соответственно [10].

Синтезированные карбаматы и тиокарбаматы (II-VIII) были испытаны в качестве противокоррозионных присадок к смазочному маслу «М-11» и полученные данные сопоставлены с данными присадок «ИХП-21».

Результаты испытаний (табл.3) показали, что эти вещества (II-VIII) обладают хорошими противокоррозионными свойствами. По своей эффективности в качестве противокоррозионных присадок синтезированные карбаматы, особенно тиокарбаматы не уступают присадке «ИХП-21».

Синтезированные алкоксиметильные-, ацетильные и алкиламинометильные производные (IX-XV) были испытаны в качестве антимикробных присадок к смазочному маслу «М-11». Результаты испытаний (табл. 4) показали, что соединения (IX-XV) обладают бактерицидными и фунгицидными свойствами и эффективно действуют на подавление роста микроорганизмов в масле «М-11» в концентрации 0,5 и 1,0%.

Таблица 3

Влияние синтезированных соединений на противокоррозионные свойства масла «М-11»

№ п/п	Шифр присадки	Содержание присадки в масле, % масс.	Коррозия, г/м ²
1.	Масло М-ЫЫ	–	180-200
2.	То же + ЫЫ	0,5	55,4
		1,0	42,2
3.	То же + ЫП	0,5	54,6
		1,0	42,1
4.	То же + IV	0,5	53,9
		1,0	42,0
5.	То же + V	0,5	60,2
		1,0	56,1
6.	То же + VI	0,5	59,9
		1,0	46,8
7.	То же + VII	0,5	26,2
		1,0	17,3
8.	То же + VIII	0,5	26,2
		1,0	15,6
9.	То же + ИНХП-21	0,5	61,2
		1,0	46,2

Таблица 4

Результаты испытаний антимикробных свойств синтезированных соединений в масле «М-11»

Шифр присадки	Концентрация, %	Зона угнетения роста микроорганизмов в см			
		Грибы		Бактерии	
		<i>Candida tropicalis</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Mucolactrerium lacticola</i>	<i>Psudomonos aeruginosa</i>
IX	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4
	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8
X	0,5	0,4	0,3	0,3	0,3
	1,0	0,7	0,7	0,6	0,6
XI	0,5	0,4	0,3	0,3	0,3
	1,0	0,7	0,6	0,5	0,5
XII	0,5	0,3	0,3	0,4	0,4
	1,0	0,8	0,5	0,5	0,5
XIII	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6
	1,0	1,0	1,0	1,0	1,1
XIV	0,5	0,6	0,5	0,6	0,6
	1,0	1,0	0,9	1,0	1,0
XV	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5
	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Масло М-11 без присадок	0	+	+	+	+

Примечание: (+) – обильный рост микроорганизмов вокруг Лунки в чашке Петри.

Экспериментальная часть

ИК спектры измерены на спектрометре УР-20 в тонком слое для жидких и в вазелиновом масле для твердых.

Анализ методом ГЖХ проведен на хроматографе «ЛХИ-ВИД».

Влияние соединений (II-IV) на противокоррозионные свойства масла М-11 изучали, применяя растворы веществ (II-VII) в масле М-11 в концентрации 0,5-1,0%. Противокоррозионные свойства определяли на аппарате «ДК-НАМИ» при температуре 140⁰С в течение 25 ч (ГОСТ 202502.75).

Влияние соединений (IX-X) на антимикробные свойства масла изучали, применяя растворы веществ в масле в концентрации 0,5-1,0%. Антимикробные свойства определены в термовлагокамере по ГОСТУ 9,023-74 и ГОСТУ 9,052-75., а также методом Лунки. Опыты проводились при температуре 26-30⁰С в течение 2-3 суток. В качестве тесторганизмов были использованы грибные (*Aspergillus niger*, *Candida tropicalis*) и бактериальные (*Aspergillus Micobacterium lacticola*, *Pseudomanas acruginosa*) культуры.

3-(4'-метилфенокси-гептилтио-пропанол (I). К смеси 10,8г п-крезола и 10г 40%-ного водного раствора при 75-80⁰С и энергичном перемешивании по каплям прибавляют 22,45г 1-хлор-3-гептилтио-2-пропанола. Затем смесь перемешивают 5-6 ч при той же температуре. Смесь охлаждают, разбавляют бензолом, промывают 5%-ным водным раствором щелочи, потом водой до нейтральной реакции, сушат безводным серноокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 21,16г (74%) соединения 1 со следующими физико-химическими характеристиками: T_{кип.} 211-212⁰С/1 мм рт. ст. n_D²⁰ = 1.5182, d₄²⁰ = 1.0161, MR_{Dнай.} = 88.44, MR_{Dвыч.} = 88,75.

Найдено, %: С 68,79 Н 5,44 С 10,80 для C₁₇H₂₈SO₂

Вычислено, %: С 68,87 Н 9,51 С 10,81

1-Гептилтиометил-2-(4'-метилфенокси)этил-N-фенилкарбамат (II). К смеси 5,95г соединения (I), 25мл безводного бензола при 80-95⁰С по каплям добавляют 2,38г фенилизоцианата, растворенного в 20 мл безводного бензола. Смесь перемешивают еще 6-8ч, охлаждают, отгоняют 2/3 части бензола и прибавляют 25 мл безводного гексана. При этом выпадают бесцветные кристаллы, которые отделяют и перекристаллизовывают из смеси гексан-бензол 3:1.

Аналогично синтезируют и очищают соединения (III-VI). Выход 61-66% (табл.1).

1-Гептилтиометил-2-(4'-метилфенокси)-этил-N-фенилтиокарбонат (VII). К смеси 5,93 г соединения (I), 25мл безводного бензола и 2,02г свежеперегнанного триэтиламина при 80-85⁰С по каплям добавляют 2,70 г фенилизоцианата, растворенного в 25 мл безводного бензола. Затем смесь перемешивают еще 10-12ч, охлаждают 2/3 части бензола, прибавляют 25 мл безводного гексана и выдерживают 20-24ч. Выпавшие кристаллы (VII) отделяют, неоднократно декантируют бензолом и перекристаллизовывают из гексана.

Аналогично синтезируют и очищают соединения VII, выход 62% (см. табл.1).

1-(4-Метилфенокси)-3-гептилтио-2-метоксипропан (IX). К смеси 5,95 г соединения (I), 25мл безводного диметиланилина при температуре 15-20⁰С в течение 1 час прибавляют 2,41г свежеперегнанного α-хлорметилового эфира.

Смесь перемешивают 1 час при той же температуре, затем 4-5 час при 40-500С. Смесь охлаждают, промывают 5%-ным водным раствором соляной кислоты, затем с водой до нейтральной реакции. Сушат безводным сернокислым натрием. После отгонки растворителя оставшуюся массу подвергают вакуумной разгонке. При этом синтезирован 1-(4'-метилфенокси)-3-гептилтио-2-метоксипропан (1А).

Аналогично синтезируют соединения (VII), Выход 60-65% (табл.2).

1-(4'-Метилфенокси)-3-гептилтио-2-ацетоксипропан (I). К смеси 5,93 г соединения (I), 25мл безводного бензола и 3,63г свежеперегнанного диметиланилина при температуре 15-200С в течение 1 ч прибавляют 2,25г хлористого ацетила. После прибавления всего количества хлористого ацетила смесь перемешивают 1 ч при той же температуре, затем 4-5 ч при 50-55⁰С. Смесь охлаждают, сначала промывают 5%-ным водным раствором соляной кислоты, затем водой до нейтральной реакции. Сушат безводным сернокислым натрием. После отгонки растворителя оставшуюся массу подвергают вакуумной разгонке. Получают – (4'-метилфенокси)-3-гептилтио-2-ацетоксипропан (I). Выход 65% (табл. 2).

1-(4'-Метилфенокси)-3-гептилтио-2-(N,N-диэтиламинометокси)-пропан (XIII). К смеси 5,93г соединения (I), 0,6г параформа и 30мл безводного бензола по каплям при комнатной температуре (15-20⁰С) и перемешивании в течение 0,5 часа прибавляют 1,46г диметиламина. Перемешивание продолжают еще 1 ч при той же температуре, затем 2 ч при 40-50⁰С. После отгонки растворителя, из оставшейся массы вакуумной разгонкой выделяют 1-(п-толилокси)-3-гептилтио-2-(N,N-диэтиламинометокси)-рпропан.(XIII).

Аналогично синтезируют соединения (XIV-XV). Выход 65-70% (табл.2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам, Л.: Изд-во Химия, 1985, 311.
2. Аллахвердиев М.А., Мустафаев К.Н., Фарзалиев В.М. // ЖОрх, т.38, №11, 2002, с. 1676.
3. Надим Х.Х., Гусейнова А.Т., Магеррамов А.М., Аллахвердиев М.А. // Журнал прикладной химии, т.75, №8, 2002, с.1306.
4. Бадалова К.К., Мамедова А.Р., Алиев Р.А., Магеррамов А.М., Аллахвердиев М.А. // Журнал прикладной химии, т.78, №10, 2005, с.1684.
5. Аллахвердиев М.А., Бабаи Р.М., Фарзалиев В.И., Алиев Ш.Р., Рзаева И.А., Халилова А.З. // Нефтехимия, т.41, №2, 2001, с.153.
6. Садыгова С.Е., Магеррамов А.М., Аллахвердиев М.А., Алиева Р.А., Чырагов Ф.М., Векилова Т.М. // Журнал общей химии, т.73, №12, 2003, с.2043.
7. Фарзалиев В.М., Аллахвердиев М.А., Шамхалова С.А., Рзаева И.А. // Журнал прикладной химии, т.77, №5, 2004, с.78

1-HEPTILTİOƏVƏZLİ 3-(4-METİLFENOKSİ)-2-PROPANOLLARIN SİNTEZİ VƏ XASSƏSİ

**A.M.MƏHƏRRƏMOV, M.Ə.MİRZƏYEVA, V.S.HƏSƏNOV,
N.D.SADIXOVA, M.Ə.ALLAHVERDİYEV**

XÜLASƏ

1-Heptiltio-3-xlor-2-propanolun qələvi mühitdə n-krezol ilə reaksiyasından 1-heptiltio-3-(4'-metilfenoksi)-2-propanol və onun əsasında karbonat, tio-karbonat, asil, alkoksimetil və aminometil törəmələri sintez edilmişdir ki, sintez edilmiş birləşmələr M-11 sürtgü yağının antikorroziya və antimikrob xassələrini yaxşılaşdırır.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF 1-HEPHTYLTHIO SUBSTITUTED 3-(4- METHYLPHENOXY) – 2-PROPANOLS

**A.M.MAHARRAMOV, M.A.MIRZOYEVA, B.S.QASANOV,
N.D.SADIKHOVA, M.A.ALLAKHVERDIYEV**

SUMMARY

By the interaction of 1- heptylthio -3-chlor – 2- propanol and p- cresol in alkaline media has been synthesized 1- heptylthio -3(-4- methylphenoxy)-2- propanol that was the base for obtaining its carbamates, thiocarbamates, acyl-alkoxymethyl and aminomethyl derivatives. It has been determined that synthesized compounds show anticorrosive and antimicrobial properties and improve quality of lubrican oil M-11.