

### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1-ГЕПТИЛТИО-3-(О-ХЛОРФЕНОКСИ)-2-ПРОПАНОЛА

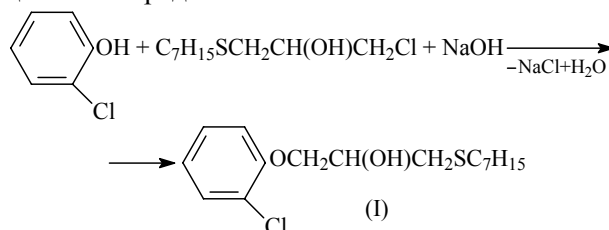
А.М.МАГЕРРАМОВ<sup>1</sup>, М.А.МИРЗОЕВА<sup>2</sup>, В.С.ГАСАНОВ<sup>2</sup>,  
Н.Д.САДЫХОВА<sup>1</sup>, М.А.АЛЛАХВЕРДИЕВ<sup>1</sup>  
Бакинский Государственный Университет<sup>1</sup>

Азербайджанский Государственный Педагогический Университет<sup>2</sup>

При взаимодействии 1-гептилтио-3-хлор-2-пропанола с о-хлорфенолом в щелочной среде синтезирован 1-гептилтио-3-(о-хлорфенокси)-2-хлорпропанол, на основе которого получены его карбаматы, тиокарбаматы, ацил-, алкоксиметил- и аминоксильные производные. Синтезированные соединения были исследованы в качестве антикоррозионных и антимикробных присадок к смазочным маслам.

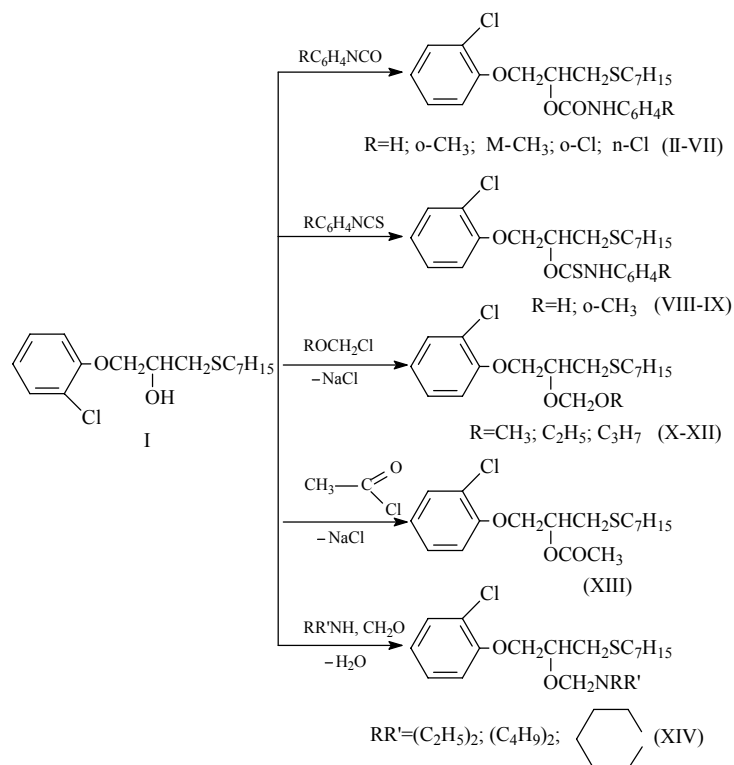
Как известно, различные азот- и серосодержащие производные фенолов широко применяются в качестве антиокислительных и противокоррозионных присадок. Совместное присутствие этих элементов придает присадкам лучшие антиокислительные и противокоррозионные свойства по сравнению с соединениями, содержащими только азот или серу [1]. Как продолжение исследований в области синтеза различных классов азот- и серосодержащих соединений и изучения их функциональных свойств [2-5], нами были синтезированы и исследованы 1-гептилтио-3-(о-хлорфенокси)-2-пропанол и его различные производные.

1-Гептилтио-3-(о-хлорфенокси)-2-хлорпропанол (I) был синтезирован с 71% выходом при взаимодействии 1-гептилтио-3-хлор-2-пропанола с о-хлорфенолом в щелочной среде.



1-Гептилтио-3-(о-хлорфенокси)-2-пропанол (I) – прозрачная жидкость, с характерным запахом и степенью чистоты 99,5% (определено методом ГЖХ). В ИК-спектрах наблюдаются характерные для гидроксильных групп широкие полосы поглощения в области 3430-3450 см<sup>-1</sup>.

Действием ароматическими изоционатами, изотиоцианатами, α-хлорэфирами, хлорангидридами и вторичными аминами на 1-гептилтио-3-(о-хлорфенокси)-2-пропанол (I) в присутствии формальдегида были синтезированы соответствующие производные по нижеприведенной схеме:



Карбаматы (II-VII) – бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в ацетоне и хлороформе. Тиокарбаматы (VIII-IX) – желтоватые кристаллы с характерным запахом, растворимые в различных органических растворителях (табл.1).

Таблица 1

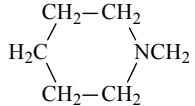
**Физико-химические константы 1-гептилтиометил-2-(о-хлорфенокси) этил-N-арилкарбаматов и тиокарбаматов (II-IX)**

№ соедин	R	X	Выход, %	T <sub>пл</sub> , °C	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
					N	S		N	S
II	H	O	65	69-70	3,16	7,29	C <sub>23</sub> H <sub>30</sub> ClNSO <sub>3</sub>	3,21	7,35
III	o-CH <sub>3</sub>	O	65	70-71	3,03	7,04	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> ClNSO <sub>3</sub>	3,11	7,12
IV	m-CH <sub>3</sub>	O	66	71-72	3,04	7,07	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> ClNSO <sub>3</sub>	3,11	7,12
V	o-Cl	O	64	78-79	2,83	6,73	C <sub>23</sub> H <sub>29</sub> Cl <sub>2</sub> NSO <sub>3</sub>	2,97	6,81
VI	m-Cl	O	63	77-78	2,84	6,70	C <sub>23</sub> H <sub>29</sub> Cl <sub>2</sub> NSO <sub>3</sub>	2,97	6,81
VII	p-Cl	O	62	80-81	2,81	6,71	C <sub>23</sub> H <sub>29</sub> Cl <sub>2</sub> NSO <sub>3</sub>	2,97	6,81
VIII	H	S	61	130-131	3,00	14,11	C <sub>23</sub> H <sub>30</sub> ClNS <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,09	14,18
IX	o-CH <sub>3</sub>	S	60	135-136	2,93	13,68	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> ClNS <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,00	13,75

Алкоксиметильные-, ацильные- и алкиламинометильные производные (X-XVI) – прозрачные, растворимые в различных органических растворителях жидкости с характерным запахом (табл.2).

Таблица 2

**Физико-химические константы алкоксиметокси-, ацилокси- и  
алкиламинометокси производных  
1-гептилтио-3-(о-хлорфенокси)-2-пропанола (X-XVI)**

№ соединения	R	T <sub>кип.</sub> , °C (р, мм рт. ст.)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Найдено, %		Вычислено, %		Формула
					Найдено	Вычислено	N	S	N	S	
X	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>	220- 221 (1)	1.5286	1,1102	100,20	100,23	-	8,81	-	8,88	C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> ClSO <sub>3</sub>
XI	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub>	224- 225 (1)	1.5252	1,1010	104,40	104,87	-	8,49	-	8,55	C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> ClSO <sub>3</sub>
XII	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OCH <sub>2</sub>	230- 231 (2)	1.5220	1,0882	109,02	109,51	-	8,18	-	8,24	C <sub>20</sub> H <sub>33</sub> ClSO <sub>3</sub>
XIII	CH <sub>3</sub> CO	192- 193 (1)	1.5278	1,0987	100,56	100,84	-	8,84	-	8,93	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> ClSO <sub>3</sub>
XIV	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub>	221- 222 (3)	1.5290	1,0658	116,33	116,18	3,40	7,88	3,48	7,97	C <sub>21</sub> H <sub>36</sub> ClNSO <sub>2</sub>
XV	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub>	231- 232 (3)	1.5262	1,0439	134,54	134,76	2,97	6,88	3,05	6,99	C <sub>25</sub> H <sub>44</sub> ClNSO <sub>2</sub>
XVI		212- 213 (3)	1.5370	1,0924	118,37	118,77	3,31	7,65	3,38	7,74	C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> ClNSO <sub>2</sub>

В ИК спектрах соединений (II-IX) отсутствуют полосы поглощения в области 2250-2390, 1990-2140 и 3430-3450 см<sup>-1</sup>, характерные для изоцианатной, тиоизоцианатной и гидроксильной групп, но имеются полосы поглощения в области 1715-1725, 1480-1510 и 3300-3330 см<sup>-1</sup>, характеризующие наличие карбаматной, тиокарбаматной и NH-группировок, соответственно [6].

В <sup>1</sup>H ЯМР спектре 1-гептилтио-3-(о-хлорфенокси)-2-пропанола (I) в области сильных полей с центром химического сдвига 0,91 м.д. расположен триплет от протонов концевой метильной группы. Триплетная структура сигнала метильной группы свидетельствует о наличии спин-спинового взаимодействия протоновой метиленовой группы с протонами соседней метиленовой группы. Сигналы трех протонов ацетильной группы в виде синглета обнаружены в области 2,25 м.д.. Мультиплет в области 2,30-3 м.д. относится к сигналам двух метиленовых групп, связанных с атомами серы. Широкий синглет с центром химического сдвига 4,17 м.д. соответствует резонансному поглощению протона гидроксильной группы. В области химического сдвига 3,67 м.д. расположен мультиплет от метинового протона. Существование в молекуле соединения (I) вторичных гидроксильных групп было подтверждено данными <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии продукта реакции ацилирования. В <sup>1</sup>H ЯМР спектре 1-гептилтио-2-ацетилокси-3-(о-хлорфенокси)-пропана (XIII) присутствует сигнал, соответствующий метиновой группе, который смещен на 1,6 м.д. в более слабое поле по сравнению с исходным (I). Имеющиеся в литературе [7] данные об определении характера первичных и вторичных гидроксильных групп указывают на то, что после ацилирования сигнал протона, связанного с углеродным атомом, в случае первичных спиртов, смещается на 0,5 м.д., а в случае вторичных спиртов –

на 1,00-1,15 м.д. в слабое поле по сравнению с исходным спиртом. В нашем случае смещение составляет 1,6 м.д. Это свидетельствует о том, что в синтезированном соединении (XIII) гидроксильная группа образуется у вторичного атома углерода. В самом слабом поле 7,4-7,8 м.д. в виде мультиплета расположены неэквивалентные сигналы протонов ароматического кольца.

<sup>1</sup>H ЯМР спектры остальных соединений аналогичны рассмотренным спектрам.

Синтезированные карбаматы и тиокарбаматы (II-IX) были испытаны в качестве противокоррозионных присадок к смазочному маслу М-11 и полученные данные сопоставлены с данными присадки «ИХП-21». Результаты испытаний (табл.3) показали, что синтезированные соединения II-IX обладают хорошими противокоррозионными свойствами. По своей эффективности синтезированные карбаматы, особенно тиокарбаматы, в качестве противокоррозионных присадок не уступают присадке ИХП-21.

Таблица 3

**Результаты испытаний антимикробных свойств синтезированных соединений в масле М-11**

Шифр присадки	Концентрация, %	Зона угнетения роста микроорганизмов в см			
		Грибы		Бактерии	
		Candida tropicalis	Aspergillus niger	Mycobacterium lacticola	Pseudomonas aeruginosa
X	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4
	1,0	0,8	0,8	0,8	0,7
XI	0,5	0,3	0,3	0,3	0,3
	1,0	0,6	0,6	0,6	0,6
XII	0,5	0,3	0,2	0,2	0,3
	1,0	0,6	0,5	0,5	0,6
XIII	0,5	0,2	0,2	0,3	0,3
	1,0	0,4	0,4	0,5	0,5
XIV	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
XV	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4
	1,0	0,9	0,9	0,9	0,8
XVI	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4
	1,0	1,0	1,0	0,9	0,8
Масло М-11 без присадок	0	+	+	+	+

**Примечание:** (+) – обильный рост микроорганизмов вокруг Лунки и чашки Петри

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

**Экспериментальная часть**

ИК-спектры сняты на спектрометре Specord 75-IR в тонком слое для жидких и в вазелиновом масле для твердых соединений. Спектры <sup>1</sup>H ЯМР – на приборе Bruker – 300 МГц.

Анализ, методом ГЖХ, проведен на хроматографе «ЛХМ-8 МД» модель №5 [190°С, колонка 1000x3 мм, неподвижная фаза – Lukopren G-1000, 5% на носителе Cromaton NAW-HMDS (0.25-0.315мкм)].

Таблица 4

**Влияние синтезированных соединений на противокоррозионные свойства масла М-11**

№	Шифр присадки	Содержание присадки в масле, % масс.	Коррозия, г/м <sup>2</sup>
1.	Масло М-11	–	180-200
2.	То же + II	0,5	60,4
		1,0	47,5
3.	То же + III	0,5	59,9
		1,0	47,2
4.	То же + IV	0,5	59,4
		1,0	47,0
5.	То же + V	0,5	64,6
		1,0	51,3
6.	То же + VI	0,5	63,6
		1,0	50,1
7.	То же + VII	0,5	61,2
		1,0	50,0
8.	То же + VIII	0,5	31,3
		1,0	20,6
9.	То же + IX	0,5	30,1
		1,0	19,8
10.	То же + ИХП-21	0,5	61,2
		1,0	48,2

Влияние соединений (II-IX) на противокоррозионные свойства масла М-11 изучали, применяя 0,5-1,0% растворы соединений (II-IX) в масле М-11. Противокоррозионные свойства определяли на аппарате «ДК-НАМИ» при температуре 140°С в течение 25 ч (ГОСТ 20502-75).

Влияние соединений (X-XVI) на антимикробные свойства масла М-11 исследовано с использованием растворов веществ (X-XVI) в масле М-11 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 28-30°С в течение 2-3 суток. В качестве тест-организмов были использованы грибные (*Candida tropicalis*, *Aspergillus niger*) и бактериальные (*Mycobacterium lacticola*, *Pseudomonas aeruginosa*) культуры.

**1-Гептилтио-3-(о-хлорфенокси)-пропанол (I).** К смеси 12,85 г о-хлорфенола и 10г 40%-ного водного раствора NaOH при 75-80°С и энергичном перемешивании по каплям прибавляют 22,48 г 1-гептилтио-3-хлор-2-пропанола (1). Затем смесь перемешивают 4-5ч при той же температуре. Смесь охлаждают, разбавляют бензолом, промывают сначала 5%-ным водным раствором щелочи, а потом водой до нейтральной реакции. Сушат над безводным серноокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 22,5 г (71%) 1-гептилтио-3-(о-хлорфенокси)-2-пропанола (I) со следующими физико-химическими характеристиками: Т.кип 222-223°С/1мм рт.ст.,  $n_D^{20}=1,5342$ ,  $d_4^{20}=1,1150$ ,  $MR_D$  найд. 88,37, выч. 88,92.

*Найдено, %:* С 60,61; Н 7,81; С1 11,09; S 10,04.  $C_{16}H_{25}ClSO_2$ .

*Вычислено, %:* С 60,64; Н 7,94; С1 11,18; S 10,11.

**1-Гептилтиометил-2-(о-хлорфенокси)-этил-N-фенилкарбамат (II).** К смеси 6,34 г соединения (I), 25 мл безводного бензола при 80-85<sup>0</sup>С по каплям добавляют 2,38 г фенилизоцианата, растворенного в 20 мл безводного бензола. Смесь перемешивают еще 6-8 ч, 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-VII), выход 62-66% (таб.1).

**1-Гептилтиометил-2-(о-хлорфенокси)этил-N-фенилтиокарбамат (VIII).** К смеси 6,34 г соединения (I), 25 мл безводного бензола и 2,02 г свежеперегнанного триэтиламина при 80-85<sup>0</sup>С по каплям добавляют 2,70 г фенилизотиоцианата, растворенного в 25 мл безводного бензола. Затем, смесь перемешивают еще 10-12 ч., охлаждают, отгоняют 2/3 части бензола, прибавляют 25 мл безводного гексана и выдерживают 20-24 ч. Выпавшие кристаллы (VIII) отделяют, неоднократно декантируют бензолом и перекристаллизовывают из гексана.

Аналогично синтезировано и очищено соединение IX, выход 60% (табл. 1).

**1-Гептилтио-3-(о-хлорфенокси)-2-метоксиметоксипропан (X).** К смеси 6,34 г соединения (I), 25 мл безводного бензола и 3,63 г свежеперегнанного диметиланилина при температуре 15-20<sup>0</sup>С в течение 1 часа прибавляют 2,41 г свежеперегнанного α-хлорметилового эфира. После прибавления всего количества α-хлорметилового эфира смесь перемешивают 1 час при той же температуре, и еще 4-5 часов при 40-50<sup>0</sup>С. Затем смесь охлаждают, промывают 5%-ным водным раствором соляной кислоты, а потом водой до нейтральной реакции. Сушат над безводным серноокислым натрием. После отгонки растворителя оставшуюся массу подвергают вакуумной разгонке. Таким образом, синтезирован 1-гептилтио-3-(о-хлорфенокси)-2-метоксипропан (X).

Аналогично синтезируют соединения (XI-XII), выход 60-65% (табл.2).

**1-Гептилтио-2-ацетокси-3-(о-хлорфенокси) пропан (XIII).** К смеси 6,34 г соединения (I), 25 мл безводного бензола и 3,63 г свежеперегнанного диметиланилина при температуре 15-20<sup>0</sup>С в течение 1 часа прибавляют 2,25 г хлористого ацетила. После прибавления всего количества хлористого ацетила смесь перемешивают 1 час при той же температуре, затем 4-5 часов при 40-50<sup>0</sup>С. Смесь охлаждают, промывают сначала 5%-ным водным раствором соляной кислоты, а затем водой до нейтральной реакции. Сушат над безводным серноокислым натрием. После отгонки растворителя оставшуюся массу подвергают вакуумной разгонке. В результате получают 1-гептилтио-2-ацетокси-3-(о-хлорфенокси) пропан (XIII), выход 66% (табл.2).

**1-Гептилтио-2-(N,N-диэтиламинометокси)-3-(о-хлорфенокси) пропан (XIV).** К смеси 6,34 г соединения (I), 0,6 г параформа и 30 мл безводного бензола по каплям, при комнатной температуре (15-20<sup>0</sup>С) и перемешивании в течение 0,5 часа прибавляют 1,46 г диэтиламина. Перемешивание продолжают еще 1 час при той же температуре, а затем 2 часа при 40-50<sup>0</sup>С. После отгонки бензола из оставшейся массы вакуумной разгонкой выделяют 3-гептилтио-2-(N,N-диэтиламинометокси)-3-(о-хлорфенокси) пропан (XIV).

Аналогично синтезированы соединения (XV-XVI), выход 65-70% (табл.2).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кулиев А. М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. Л.: Химия, 1985, с.46.
2. Аллахвердиев М.А., Бабаи Р.М., Фарзалиев В.М., Алиев Ш.Р., Рзаева И.А., Халилова А.З. Нефтехимия, 2001, т.41, № 2, с.153.
3. Фарзалиев В.М., Аллахвердиев А.М., Шамхалова С.А., Рзаева И.А. Журнал прикладной химии, 2004, т.77, № 5, с.787.
4. Садыгова С.Э., Магеррамов А.М., Аллахвердиев М.А., Алиева Р.А., Чырагов Ф.М., Векилова Т.М. Журнал общей химии, 2003, т.73, № 12, с.2043.
5. Рзаева И.А., Садыгова С.Э., Векилова Т.М., Фарзалиев В.М., Магеррамов А.М., Аллахвердиев М.А. Нефтехимия, 2005, т.45, № 6, с.470.
6. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т., Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977, 590 с.
7. Mathias A. Anal.Chim.Acta, 1964, v. 31, №6, p.598.

### 1-HEPTILTİO-3-(O-XLORFENOKSİ)-2-PROPANOLUN MÜXTƏLİF TÖRƏMƏLƏRİN SİNTEZİ VƏ XASSƏLƏRİ

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

#### XÜLASƏ

Qələvi mühitində 1-heptiltio-3-xlor-2-propanolun o-xlorfenol ilə qarşılıqlı təsirindən 1-heptiltio-3-(o-xlorfenoksi)-2-propanol sintez edilmişdir. Onun əsasında karbamatlar, tiokarbamatlar, asil-, alkoksimetil- və aminmetil törəmələri sintez edilmişdir. Sintez olunmuş birləşmələr sürtgü yağlarına antikorroziya və antimikrob aşqar kimi tədqiq edilmişdir.

### THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF VARIOUS DERIVATIVES OF 1-HEPTYLTHIO-3-(O-CHLORPHENOXY)-2-PROPANOL

A.M.MAHARRAMOV, M.A.MIRZAYEVA, V.S.HASANOV  
N.D.SADIKHOVA, M.A.ALLAKHVERDIYEV

#### SUMMARY

By the interaction of 1-heptylthio-3-chlorine-2-propanol with o-chlorine-2-phenol in alkaline medium 1-heptylthio-3-(o-chlorephenoxy)-2-chlorinepropanol – is synthesized on the base of what its carbamates, thiocarbamates, acyl-, alcocsimethyl- and aminomethyl derivatives are received. The synthesized compounds were investigated as anticorrosive and antibacterial additives for lubricant oils.