

13. Ранский А.П. Исследование реакции аренальарилиминов и метилгетаренов с серой и ариламинами. Дисс... к.х.н.: 02.00.03. – Днепропетровск, 1985. – 152с.
14. Saikachi Haruo, Hisano Takuzo. Synthetic studies on fungicidal agents. VII. // Chem. Pharm. Bull. – 1955. – V. 7. – P. 349-356.
15. Saikachi H., Hisano T. Synthetic studies on fungicidal agents. IX. // Chem. Pharm. Bull. – 1960. – V. 8, № 1. – P.51-53.
16. Чупахин О.Н., Пушкарева З.В., Кокошко З.Ю. и др. Реакции и производные хи-нальдина III.// ЖОХ. – 1965. – Т. 1, № 4. – С.772-777.
17. Schmidt J., Suquet M. Sur quelques applications de la reaction de Willgerodt et Kindler// Bull. Soc. Chim. France. – 1956. – S.755-757.
18. Коллегова М.И. Исследование комплексных соединений Cu, Ni, Co и Zn с α -тиохинальдинамидами: Дисс... к.х.н.: 02.00.01 – Свердловск, 1966. – 156с.
19. А.С. СССР №1121261А МКИ⁴ С07D 263/58 Способ получения ариламидов гетерилтиокарбонновых кислот/ С.И. Бурмистров, Л.Г. Романовская, А.П. Ранский, Т.Я.Маенко. № 3506165/23-04; Заявл. 28.10.82, Оpubл. 30.10.84.

УДК 541.49+547.298.4

ПАНАСЮК О.Г.*, наук. співробітник
РАНСЬКИЙ А.П.*, д.х.н., професор
СТУПНИК О.В.*, аспірант
ПОКРОВСЬКИЙ Д.Н.***, студент
ЗАВЕДЕНКО Є.О.**, студент
ШЕСТОЗУБ А.Б., к.т.н., доцент

*Український державний хіміко-технологічний університет

**Дніпропетровський національний університет

Дніпродзержинський державний технічний університет

СИНТЕЗ ТА СПЕКТРОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ N-ЗАМІЩЕНИХ АМІДІВ БЕНЗТІАЗОЛ-2-ТІОКАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ

(повідомлення II)

Синтезовано ряд N-арил-(N-алкіл)амідів бензтіазол-2-тіокарбонкової кислоти з використанням модифікованої реакції Вільгеродта-Кіндлера. Склад та будова отриманих сполук доведені елементним аналізом, ПМР-спектроскопією.

Синтезирован ряд N-арил-(N-алкил)амидов бензтиазол-2-тиокарбонковой кислоты с применением модифицированной реакции Вильгеродта-Киндлера. Состав и структура полученных соединений доказаны элементарным анализом, ПМР-спектроскопией.

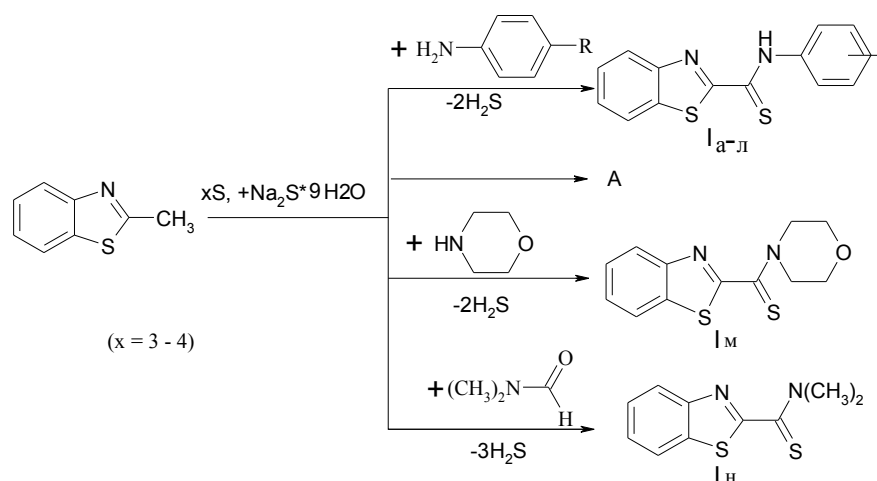
Some N-aryl-(N-alkyl)amides of benzthiazole-2-thiocarbonic acid have been synthesized by Willgerodt-Kindler modified reaction. The composition and structure of obtained compounds have been adopted by elementary analysis, NMR-spectroscopy.

Вступ. Гетероциклічні тіоаміди завдяки різноманітним властивостям знаходять широке застосування в органічному синтезі, в тому числі в синтезі гетероциклів [1-3] як біологічно активні речовини, зокрема, хімічні засоби захисту рослин [4], хімфармп-репарати [2, 5]. В техніці гетероциклічні тіоаміди різноманітної будови запропоновані

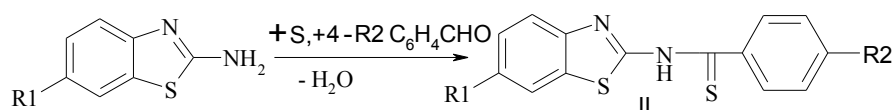
як аналітичні [6] та екстракційні реагенти [7], прискорювачі вулканізації гум [8], інгібітори корозії металів [9], флотаційні реагенти [10], термостабілізатори пластмас [11] та гум [12], присадні матеріали до мастил та олів [13-16]. Найбільш поширені методи їх синтезу, такі як тіонування амідів або сульфогідрування нітрилів, в ряді випадків непридатні до гетероциклічних тіоамідів, що в умовах реакції мають місце трансформації гетероциклів [1]. Тому одним з найбільш перспективних методів синтезу таких тіоамідів є модифікована реакція Вільгеродта-Кіндлера [14-19]. Авторами [4, 8, 14, 16, 18, 19] синтезовані деякі N-арил, N-алкіламіди бензтіазол-2-тіокарбонової кислоти, зокрема, в якості фунгіцидів [4]. В роботі [20], зокрема, анілід бензтіазол-2-тіокарбонової кислоти отримано парціальним окисненням біс-аніліду дитіошавлевої кислоти, однак вихідна речовина – біс-тіоамід – є малодоступною. Також в вищезазначених роботах відсутня систематична інформація про ЯМР-спектри сполук. В роботі [21] проведено спектральнометричне дослідження (методами ЯМР-, ІЧ-, УФ- та мас-спектрометрії) деяких з вищезазначених тіоамідів. Слід зазначити, що аміди (бенз)тіазол-2-тіокарбонових кислот синтезовані з використанням малодоступних 2-*Li*-(бенз)тіазолів, що обмежує можливість даного методу.

Постановка задачі. Синтез різноманітних N-арил-(N-алкіл)амідів бензтіазол-2-тіокарбонової кислоти з використанням модифікованої реакції Вільгеродта-Кіндлера, дослідження будови отриманих продуктів методом ПМР-спектроскопії.

Результати роботи. Аміді бензтіазол-2-тіокарбонової кислоти отримували за схемою:



Отримано також 6- R^1 -бензтіазол-2-аміди аргентіокарбонових кислот за схемою:



IIa: $R^1 = \text{CH}_3$; $R^2 = \text{CH}_3\text{O}$; IIб: $R^1 = \text{Br}$; $R^2 = (\text{CH}_3)_2\text{N}$.

Синтез тіоамідів проводили в розплаві. Зокрема, ариламіді отримували аналогічно [18]. Крім цільових речовин, утворюються побічні продукти умовного класу А. Умови синтезу та виходи тіоамідів наведені в табл.1, а фізико-хімічні та спектральні властивості – в табл.2. Вихід ариламідів за реакцією Вільгеродта-Кіндлера без застосування основного каталізатору Na_2S дорівнював 13–27% [4]. Застосування в даній роботі Na_2S , як ми вважаємо, призводить до розщеплення циклічної молекули S_8 з утворенням хімічно активніших полісульфід-аніонів S_8^{2-} [18]. Аналогічна активація сірки в реакції Вільгеродта-Кіндлера шляхом її розчинення в надлишку аліфатичного аміну описана в [2]. В роботі [17] для отримання Ів застосували газоподібний $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, що, на наш погляд, є незручним.

ПМР-спектри сполук знімали на приладах Varian VXR-300 та Varian VXR-200 в ДМСО- D_6 та $CDCl_3$, внутрішній стандарт – ТМС. Чистоту синтезованих речовин контролювали методом ТШХ, елюент – $CHCl_3/(CHCl_3 + \text{бензол})/(\text{бензол} + \text{ІПС})/(\text{бензол} + \text{октан})/ІПС$, хроматограми проявляли в УФ-світлі.

Аналіз 1H ЯМР-спектрів сполук проводили аналогічно даним [22]. Спектри амідів бензтіазол-2-тіокарбонової кислоти містять сигнали протонів ароматичного ядра, гетероциклічного фрагменту та протон NH -групи (виключаючи N,N -дизаміщені тіоаміди). Зокрема, 1,4-дизаміщений фенілен (сполуки Іб, д, є, к, л), як правило, проявляються у вигляді 2-х дублетів в діапазоні 6.94–7.98 м.д., а 1,2-дизаміщений (сполуки Іе, Іи) проявляється у вигляді 2-х дублетів та 2-х триплетів в діапазоні 7.03–8.65 м.д. Метильні групи N -толіламідів дають синглет (2.40 с), однак протони тих же груп в метоксипохідних проявляються в слабшому полі (3.78–4.00, с), а метильна група речовини Іе проявляється в області 1.38 м.д., тоді як метиленова група – в області 4.07 м.д.(м). Диметиламіногрупа сполуки Ін – в області 3.60 (д), тоді як окремі метильні групи ксилідидів Іж та Із – в області 2.12–2.35 м.д. (синглети). Бензтіазольний фрагмент, як правило, дає 2 дублети (8.08–8.16 м.д.) та 2 триплети (7.52–7.62 м.д.). Протони NH -груп дають синглет в області 12.10–12.40 м.д. (останнє значення відноситься до n -хлораніліду Ік), лише o -метоксипохідне Іе дає синглет в найсильнішому полі – 11.74 м.д.

Морфолід бензтіазол-2-тіокарбонової кислоти (Ім). В реактор з мішалкою, термометром та зворотним холодильником завантажують 14,9 г (0,1 моль) 2-метилбензтіазолу, 8,3 г (0,26 моль) сірки, 2,4 г (0,01 моль) $Na_2S \cdot 9H_2O$ та 20 мл (0,23 моль) морфоліну. Реакційну суміш витримують при $t \approx 120^\circ C$ протягом 2-3 год для видалення води, потім зі зворотним холодильником та при перемішуванні при $t = 140-145^\circ C$ – протягом 5-6 год, причому інтенсивно виділявся H_2S . Реакційну масу охолоджують, заливають 60 мл 2-пропанолу, нагрівають при перемішуванні до розчинення продуктів. Нерозчинну сірку відфільтровують, промивають гарячим 2-пропанолом (2×10 мл). Об'єднані фільтрати охолоджують до $t = 0 \dots 10^\circ C$. Осад, що випав, відфільтровують, промивають льодяним 2-пропанолом (2×5 мл), висушують на повітрі. Вихід 4,3 г. Переробкою спиртових фільтратів виділяють ще 0,4 г речовини. Загальний вихід 17,8%.

Бензтіазол-2-(N,N -диметил) карботіоамід (Ін). В реактор з мішалкою, термометром та зворотним холодильником завантажують 30,0 г (0,2 моль) 2-метилбензтіазолу, 16,6 г (0,52 моль) елементної сірки, 29 мл (0,40 моль) ДМФА та 3,6 г (0,015 моль) $Na_2S \cdot 9H_2O$. Реакційну масу нагрівають без зворотного холодильника при $t = 120-130^\circ C$ протягом 2-3 год, а потім – із зворотним холодильником при $t = 150-160^\circ C$ (в теплоносії) протягом 24 год. Реакційну масу охолоджують до кімнатної температури, розбавляють етанолом (80%) (150 мл). Осад відфільтровують, промивають 60% етанолом, висушують. Вихід 15,5 г (35%).

6-бром(бензтіазол-2-іл)амід n -диметиламінотіобензойної кислоти (Іб). В реактор з насадкою Діна-Старка та зворотним холодильником завантажують 25,0 г (0,10 моль) технічного 6-бром-2-амінобензтіазолу, 100 мл толуолу, 3,8 г (0,12 моль) сірки, 15,0 г (0,10 моль) n -диметиламінобензальдегіду та 2,4 г (0,01 моль) $Na_2S \cdot 9H_2O$. Суміш доводять до кипіння та витримують до припинення конденсації води (відганяється азеотропом) в насадці. Після чого насадку видаляють, під'єднують низхідний холодильник, механічну мішалку із затвором. Реакційну масу нагрівають при перемішуванні та $t = 150-160^\circ C$ (в бані) ще 5-6 год, відганяючи розчинник. Розплав охолоджують, екстрагують 5-7 % $NaOH$ при нагріванні (3×300 мл). Об'єднані екстракти фільтрують, фільтрат підкислюють розведеною H_2SO_4 . Жовто-коричневий осад фільтрують, промивають водою, сушать. Вихід 8,2 г (21%).

Висновки. 1. Модифікована реакція Вільгеродта-Кіндлера є достатньо зручним методом отримання тіоамідів з бензтіазольним фрагментом.

2. Тіоаміди – похідні бензтіазол-2-тіокарбонової кислоти – отримуються з дещо вищими виходами вищезазначеним методом із застосуванням каталізатора Na_2S .

3. Застосування хімічно інертного висококиплячого ДМФА як неявного амінокомпоненту та водночас розчинника є перспективним.

4. Застосування більш високоосновного морфоліну (в порівнянні з ариламинами) прискорює процес синтезу. Аномально зростає швидкість процесу при застосуванні мезидину як аміно компоненту.

5. Невеликий вихід ізомерних бензтіазоліл-2-амідів арентіокарбонових кислот має місце завдяки низьким основним властивостям вихідних амінів.

6. ПМР-спектри отриманих тіоамідів подібні.

7. Отримані сполуки можна використати як присадки до мастил, олів, ліганди комплексоутворення з d-металами, біологічно-активні речовини, в органічному синтезі.

ЛІТЕРАТУРА

1. Глухарева Т.В., Моржерин Ю.Ю., Дюдя Л.В. и др. Реакции 5-диалкиламино-1,2,3-тиадиазол-4-карбальдегидов с аминами как метод синтеза 1,2,3-триазол-4-карботиоамидов / Изв РАН. Сер. хим. – 2004. – № 6. – С.1258-1264.
2. Заварзин И.В., Смирнова Н.Г., Чернобутова Е.И., Краюшкин М.М., Яровенко В.Н.. Синтез производных тиено[2,3-d]пиримидинов и хиначолинов из монотиооксамидов / Изв РАН. Сер. хим. – 2004. – № 6. – С.1207-1209.
3. Краюшкин М.М., Яровенко В.Н., Заварзин И.В. Синтез и реакционная способность монотиооксамидов и тиогидразидов оксаминовых кислот / Изв РАН. Сер. хим. – 2004. – № 3. – С.491-501.
4. Saikachi Haruo. Sunthetic studies on fungicidal agents. X. Reaction of 2-methylbenzothiazole and aromatic primary amines (or nitrocompounds) in the presence of sulfur/ J. Pharm. Soc. Japan. – 1959. – V. 59, № 10. – P.1305-1309.
5. ЕПВ №9418173 МКВ⁶С07D 235/24 Preparation of benzimidazolesulfonic acid derivatives as microbicides/ U.Mueller, M.Sutter, A.Hubele – №93/359; Заявл. 05.02.93, Опубл.18.08.94.–3с.
6. Коренман И.М. Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Химия, 1980. – 448с.
7. Гибало И.М., Раковский Э.И., Шкиль А.Н., Рухадзе Е.Г. Экстракция соединений палладия и серебра с тиобензанилидом и N-замещенными 2-тиопиколинамидами из солянокислых сред. /ЖНХ. – 1982. – Т. 27, № 4. – С.1005-1012.
8. Овчаров В.И., Ранский А.П., Ненашев Г.О. О вулканизационной активности некоторых тиоамидов в полиизопрене /Каучук и резина. – 1993. – № 6. – С.22-26.
9. Donnelly B., Downie T.C., Grzeskowiak R. The effect of electronic delocalization in organic group R in substituted thiocarbamoyl RCSNH, and related compounds on inhibition efficiency/ Corrosion Science. – 1978. – Vol.18. – P.109-116.
10. Oktawiec M.T., Lekki J., Izdebski T. Thioamide als Flotations sammler// Freiburger Forsch. 1966. – V. 401. – S.107-122.
11. А.С. № 1071628 СССР МКИ⁴ С08L 75/04 С08К 5/47. Износостойкая композиция/ А.П. Горох, А.Н. Трофимович, Л.Г. Романовская, Т.Я. Мащенко, В.В.Страхов, М.Н.Курганова. – № 3505335/23-05; Заявл. 28.10.82, Опубл. 07.02.84, Бюл.№ 5.
12. А.С. № 1015615 СССР МКИ³ С07 D 235. Ариламида бензимидазол-2-тиокарбоновой кислоты как термостабилизаторы резин/ С.И. Бурмистров, Л.Г. Романовская, Т.Я. Мащенко, и др. № 3312219/23-04. Заявл. 17.04.81. Опубл. 20.06.82. Бюл. №20(82). – 4 с.
13. Кулиев А.Б., Алиев Ф.Ю., Ахадов Н.О. Производные N-2-пиридилтиоамидов как присадки к смазочным маслам/ Нефтехимия. – 1993. – № 5. – С.451-454.
14. Ранский А.П., Плошенко И.Г., Панасюк А.Г. Химия тиоамидов. Сообщение IV. Арил-, алкиламида бензтиазол-2-тиокарбоновой кислоты как присадки к смазочным маслам/ Вопросы химии и хим. технологии. – 2003. – № 6. – С.177-181.

15. Ранский А.П., Плошенко И.Г., Панасюк А.Г. Химия тиамидов. VI. Аддукты N-алкил-, N-арилтиоамидов с галогенкарбоновыми кислотами как присадки к промышленным маслам/ Вопросы химии и хим. технологии. – 2005. – № 2. – С.139-141.
16. Пат. США №6602831 МПК⁷ C10 M157/06. Oil soluble additives for lubricating oils/ Mukkamala R. – №10/054058: Заявл. 22.01.02, Опубл. 05.08.03, НПК 508/284.
17. Brown V. The Willgerodt reaction/ Synthesis. – 1975. – № 6. – P.358-375.
18. Ранский А.П. Исследование реакции ареналярилиминов и метилгетаренов с серой и ариламинами. Дисс... к.х.н.: 02.00.03. – Днепропетровск, 1985. – 152с.
19. Способ получения ариламидов гетерилтиокарбонных кислот: А.С. №1121261А СССР МКИ⁴ C07D 263/58. / С.И.Бурмистров, Л.Г.Романовская, А.П.Ранский, Т.Я.Мащенко (СССР).-№3506165/23-04, Заявл.28.10.82, Опубл.30.10.84, Бюл. №40(1984) – 3с.
20. Reissert A. Die geschwefelten Anilide der oxalsäure und ihre Umwandlungsprodukte/ Berichte. – 1904. – Bd.37. – S.3708.
21. Ягодзиньски Т., Дзембовска Т., Ягодзиньска Э., Яблонски З. Синтез и спектрометрическое исследование тиамидов тиазол- и бензотиазол-2-карбоновых кислот/ ХГС. – 1986. – № 10. – С.1405-1411.
22. А.Гордон, Р.Форд. Спутник химика. М., Мир, 1976. – 542с.

УДК 620.3.197

ОЛЬХОВ Г.Р., ст. викладач

КОЗЛОВСЬКА Л.С., асистент

Дніпродзержинський державний технічний університет

КОНЦЕПЦІЯ ВДОСКОНАЛЕННЯ ТЕОРЕТИЧНИХ ПРИНЦИПІВ РОЗРОБКИ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ НА ОСНОВІ ВІДХОДІВ ХІМІЧНИХ І КОКСОХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ

Проаналізовано можливості використання теоретичних принципів розробки інгібіторів корозії металу. Встановлено, що дані принципи і методи підбору компонентів ефективних інгібіторних композицій у першому наближенні можуть бути застосовані. Розглянуто шляхи удосконалення розроблених методів за рахунок підвищення точності аналітичних вимірювань і математичних розрахунків.

Проанализированы возможности применения теоретических принципов разработки ингибиторов коррозии металлов. Установлено, что эти принципы и методы подбора компонентов эффективных ингибиторных композиций в первом приближении могут быть использованы. Рассмотрены пути усовершенствования разработанных методов за счет повышения точности аналитических измерений и математических расчетов.

The possibilities of application of theoretical principles of working out of corrosion inhibitors of metal have analyzed. It is established that these principles and methods of selection of components of effective inhibitor compositions in first approximation may be used. Ways of improvement of worked out methods by increasing of precision of analytical measurements and mathematical calculations.