

Impact Factor:

ISRA (India) = 1.344	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	PIHII (Russia) = 0.234	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 3.860	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 2.031	

SOI: [1.1/TAS](#) DOI: [10.15863/TAS](#)

International Scientific Journal Theoretical & Applied Science

p-ISSN: 2308-4944 (print) e-ISSN: 2409-0085 (online)

Year: 2017 Issue: 07 Volume: 51

Published: 20.07.2017 <http://T-Science.org>

Lala Fahraddin Zeynalova

aspirant,
Institute of Chemistry of Additives,
Azerbaijan National Academy of Sciences, Azerbaijan
zlali@inbox.ru

Sabir Ahmad Mammadov

Doctor in Chemistry, Professor, Head of Laboratory,
Institute of Chemistry of Additives,
Azerbaijan National Academy of Sciences, Azerbaijan
sabir.mamedov.39@mail.ru

Raya Ali Najafova

Doctor in Chemistry, Head of Post-graduate Department,
Institute of Chemistry of Additives,
Azerbaijan National Academy of Sciences, Azerbaijan
aki05@mail.ru

Sevgili Ismayil Mammadova

PhD in Chemistry, doctorant,
Institute of Chemistry of Additives,
Azerbaijan National Academy of Sciences, Azerbaijan
alximikseva@rambler.ru

Nina Petrovna Ladokhina

PhD in Chemistry, Assistant professor,
Leading Scientific Researcher,
Institute of Chemistry of Additives,
Azerbaijan National Academy of Sciences, Azerbaijan
nina62_62@mail.ru

SECTION 9. Chemistry and chemical technology

CHLORAMIDES OF SULFOACIDS IN THE SYNTHESIS OF N-ALKYARYLSULFAMIDES

Abstract: The reaction of monochloramine-B with octene-1 and dodecene-1 was studied. The optimal conditions of sulfamidation to obtain N- β -chloroalkylsulfamides were found. The Orton's regrouping of products in and against the Markovnikov's rule has been installed. Aziridines and compounds containing functional groups were synthesized, using the mobility of the chlorine atom in the β -position of sulfamid nitrogen. Investigation of the obtained compounds as additives to lubricants oil and lubricants showed their high anticorrosion and antiwear properties.

Key words: Sulfamidation, chloralkylsulfamides, aziridines, anticorrosion and antiwear properties.

Language: Russian

Citation: Zeynalova LF, Mammadov SA, Najafova RA, Mammadova SI, Ladokhina NP (2017) CHLORAMIDES OF SULFOACIDS IN THE SYNTHESIS OF N-ALKYARYLSULFAMIDES. ISJ Theoretical & Applied Science, 07 (51): 47-54.

Soi: <http://s-o-i.org/1.1/TAS-07-51-9> **Doi:**  <https://dx.doi.org/10.15863/TAS.2017.07.51.9>

ХЛОРАМИДЫ СУЛЬФОКИСЛОТ В СИНТЕЗЕ N-АЛКИЛАРИЛСУЛЬФАМИДОВ

Аннотация: Исследована реакция монохлорамина-Б с октеном-1 и с додеценом-1. Найдены оптимальные условия сульфамидирования с получением N- β -хлоралкилсульфамидов. Обнаружена перегруппировка Ортона продуктов по и против правила Марковникова. Используя подвижность атома хлора в β -положении сульфамидного азота, синтезированы азиридины и соединения, содержащие функциональные группы. Исследование полученных соединений в качестве присадок к смазочным маслам и к смазкам показало их высокие антикоррозионные и противозносные свойства

Ключевые слова: сульфамидирование, хлоралкилсульфамиды, азиридины, антикоррозионные и противозносные свойства.



1. ВВЕДЕНИЕ

Кроме традиционных, широко применяемых способов получения функциональнозамещенных сульфамидов – взаимодействия сульфохлоридов с аминами и N-алкилирования, создание новых, простых и доступных методов синтеза и исследование их свойств является весьма актуальным.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры полученных соединений регистрировались на спектрофотометре марки "Nicolet IS 10", а ПМР-спектры - на спектрофотометре марки "Bruker-250".

N-Алкилхлор- или N-алкилдихлорбензолсульфамиды (I а-с и II а-с).
Общая методика. К смеси 0,5 моля (56 г) октена-1 или 0,5 моля (84 г) додецена-1, 0,75 моля (200,7 г) хлорамина-Б и 250 мл бензола при перемешивании прикапывали 800 мл концентрированного (35,5%) раствора соляной кислоты с такой скоростью, чтобы температура

не поднималась выше 50°C. После подачи соляной кислоты температуру поддерживали в течение 3-х часов, после чего раствор охлаждали, добавляли в него 100 мл гексана и осадок отфильтровывали. После упаривания фильтрата добавляли к смеси ещё 100 мл гексана и снова отфильтровывали его. Растворитель отгоняли, фильтрат подвергали вакуумной перегонке. Полученные продукты I а-с и II а-с вторично очищали методом адсорбционной хроматографии с использованием смеси силикагеля и окиси алюминия в соотношениях 9:1. Выходы продуктов и их физико-химические характеристики приведены в табл.2.

В ПМР-спектре соединения II б (рис.1) протоны децильной группы в неразделенном виде находятся в интервале 0,8-1,8 м.д. Протоны CH_2Cl , $(\text{CH}_2)_2$ проявляются в области 3,1-3,8 м.д., а протон NH-группы сульфида в виде дуплета - в области 5,5 м.д. Протоны монозамещенного бензольного кольца, CHCl , CHN проявляются вместе в области 6,6-7,1 м.д. Интегральная интенсивность соответствует ожидаемому количеству протонов.

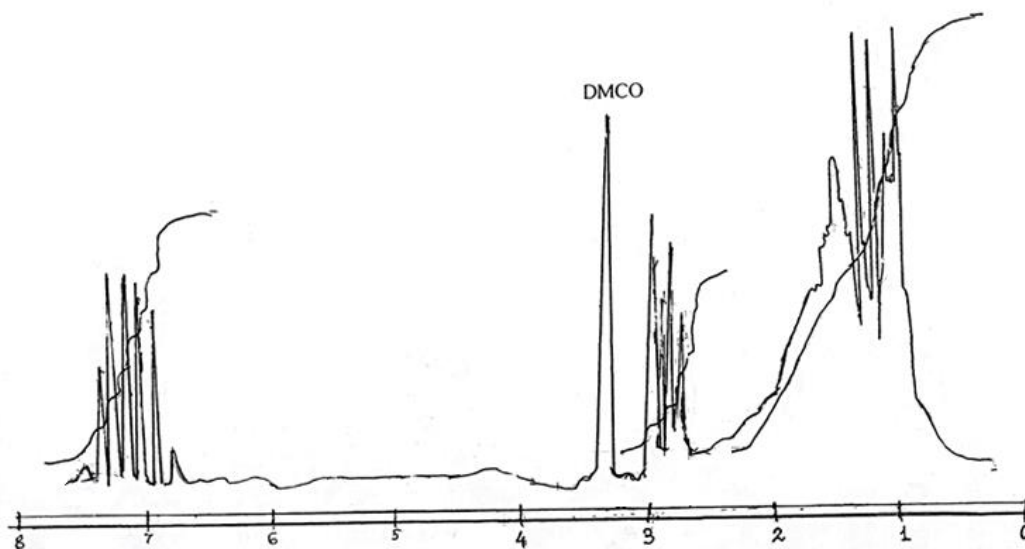


Рисунок 1 - ПМР-спектр N-децилдихлорбензолсульфида (II б)

N-2- или 4-хлоралкил (III а, б, IV а, б) или N-3-гидроксиалкил- (III в, IV в) бензолсульфонил- азиридины.
Общая методика. 0,2 моля соединения I а-с или II а-с растворяли в 100 мл бензола и с перемешиванием при 10-20°C прикапывали 76 мл 10%-ного водного раствора NaOH. Доведя температуру до 20-30°C, перемешивание продолжали в течение 40-50 мин. Отделяли бензольный слой смеси, промывали водой до нейтральной реакции (по фенолфталеину). Полученный продукт сушили, затем отгоняли оставшийся бензол. Остаток перегоняли под вакуумом. Физико-химические

характеристики соединений I а-с приведены в таблице 2.

В ПМР-спектрах (рис.2) азиридина IV б протоны $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ проявляются вместе в области 0,85-1,85 м.д., а протоны $(\text{CH}_2)_2$, CH_2N , CHCCl - наложившимися друг на друга дуплетами в области с центром 2,85 м.д. Протоны однозамещенного бензольного кольца, CH-N , CH-Cl групп находятся в области 6,6-7,5 м.д. Интегральная интенсивность фрагментов азиридина I б соответствует количеству протонов.

Impact Factor:

ISRA (India) = 1.344	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	ПИИИ (Russia) = 0.234	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 3.860	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 2.031	

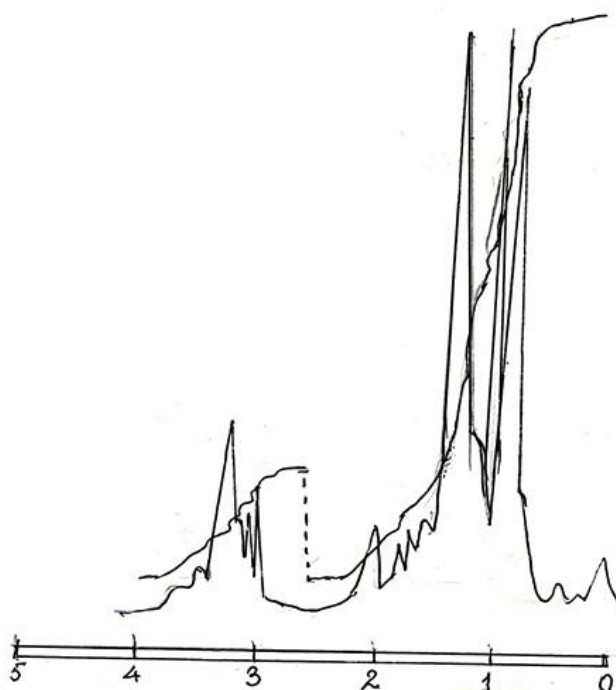


Рисунок 2 - ПМР-спектр соединения (IV b)

В ПМР-спектрах (рис.3) азиридина IVc присутствие и область нахождения протонов аналогичны спектру азиридина IV b только с тем

отличием, что область нахождения протона гидроксильной группы соответствует 5,6 м.д.

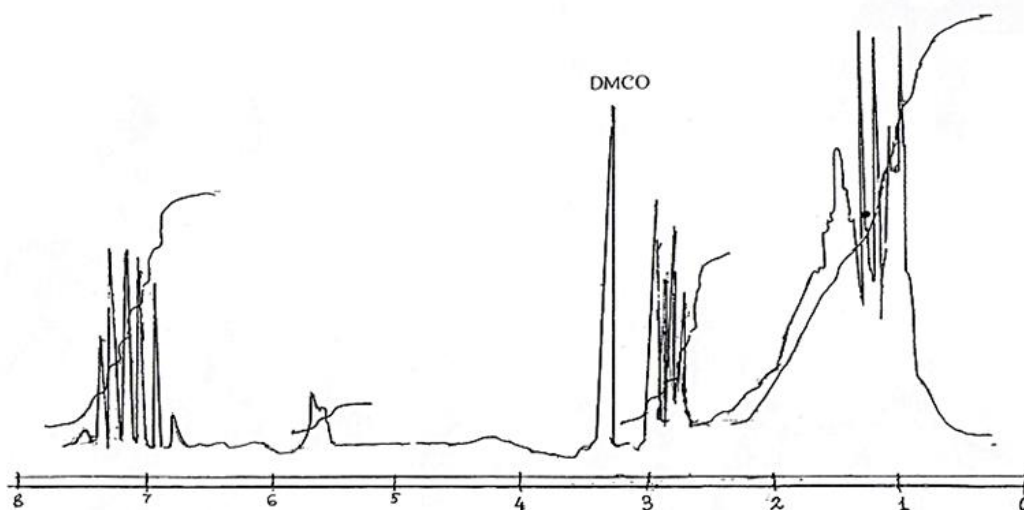


Рисунок 3 - ПМР-спектр N-3-гидроксиундецилбензолсульфонилазиридина (IVc)

2-(4-N, N-Диэтилдитиокарбамато)-N-тридеканобензолсульфонилазирин (V).
Общая методика. 17,3 г (0,05 моль) соединения IVb и 8,1 г (0,055 моль) диэтилдитиокарбамата натрия растворяли в 50 мл этанола и кипятили 6 часов, после чего добавляли 60 мл бензола. Раствор промывали водой, сушили. После отгонки растворителя остаток подвергали

вакуумной перегонке. Собирали фракцию, кипящую при 206-208°C при разрежении 0,4 мм рт. ст. После перегонки под вакуумом полученный продукт V очищали адсорбентом - силикагелем. Физико-химические характеристики соединения V приведены в таблице 1.

2-(4-Оксиметилкарбокситекан) бензолсульфамидоазирин (VI). Общая методика. 15,7 г (0,05 моль) соединения III с растворяли в 50 мл бензола и прибавляли 5,6 г (0,055 моль) триэтиламина. К смеси с постоянным перемешиванием добавляли 4,73 г (0,05 моль) хлоруксусной кислоты, растворенной в 20 мл этанола. Полученную смесь кипятили в течение 2,5-3 часов, добавляли 50 мл воды. После отделения бензольного слоя раствора продукт сушили и отгоняли бензол. Остаток подвергали вакуумной перегонке. Получено 13,3 г (71,3%).

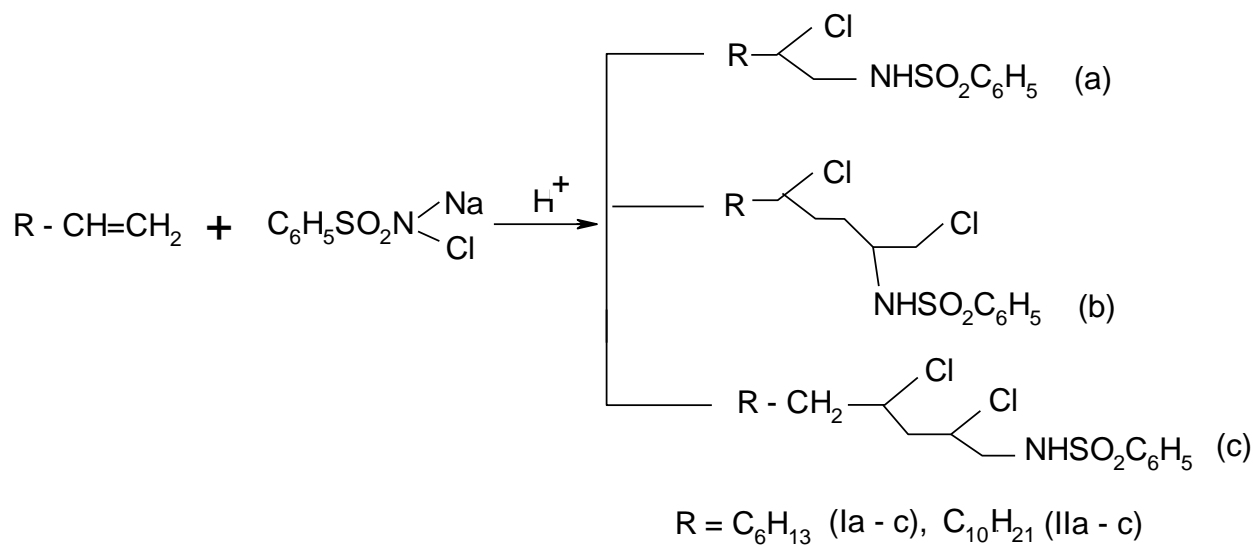
3. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Получение N-функциональнозамещенных сульфамидов с использованием в качестве ключевых реагентов N-хлорамидов сульфокислот привлекает пристальное внимание из-за простоты методики и доступности синтеза, а также в качестве источника «галония» и активного аниона азота, позволяющего проводить

аминогидроксилирование, азиридинование и эпоксилирование алкенов.

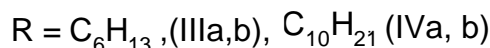
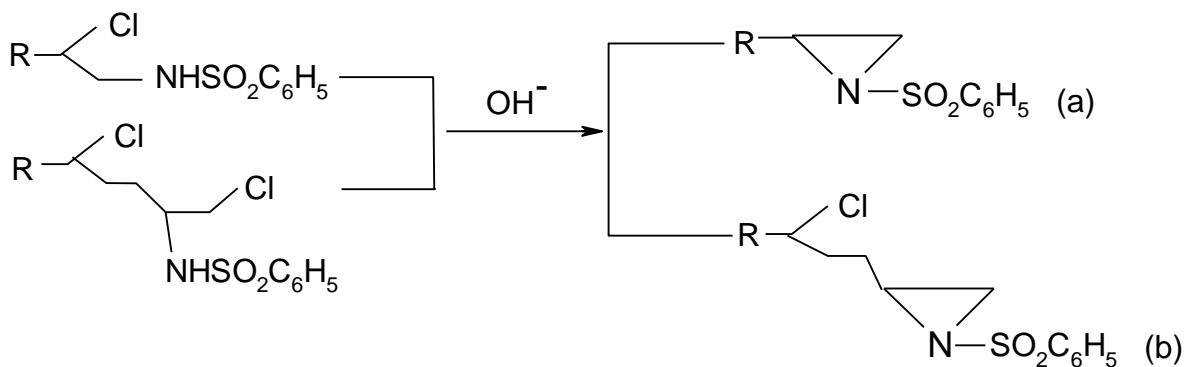
Для хлорамидирования непредельных соединений применяют N,N-дихлорпроизводные сульфамидов [1 – 4]. В некоторых случаях амидохлорирование непредельных соединений проводят в присутствии промотора CO₂ [5], катализатора Cu (I) [6], в апротонных условиях [7] и др.

Наши исследования реакции присоединения n-хлорбензолмонохлор-амина к гексену-1 [8] показали, что протекание реакции зависит от температуры и термодинамической величины H₀. С увеличением кислотности среды увеличивается выход целевых продуктов хлорамидирования олефина, причем во время реакции наблюдается перегруппировка Ортона [9, 10]. Учитывая эти данные, а также результаты исследования влияния длины алкильного радикала на свойства синтезированных соединений и изучение их в качестве присадок к маслам и смазкам, была проведена реакция взаимодействия октена-1 и додецена-1 с хлорамином-Б в апротонном растворителе (бензоле) при 50 – 60 °С:



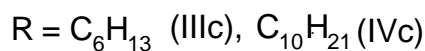
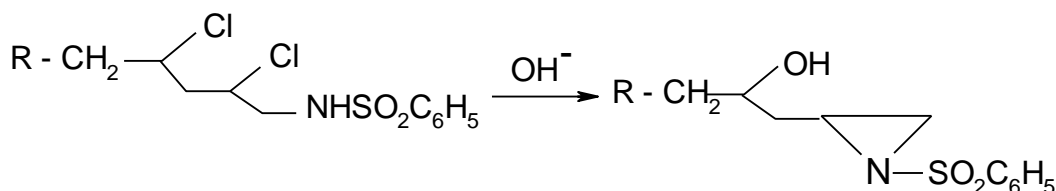
В синтезированных соединениях I a, b и II a, b под влиянием электрофильной сульфамидной группы атом хлора в N-2-положении сульфамидного азота очень реакционноспособен и легко элиминирует хлористый водород даже 10

%-ным водным раствором щелочи в присутствии бензола уже при комнатной температуре:



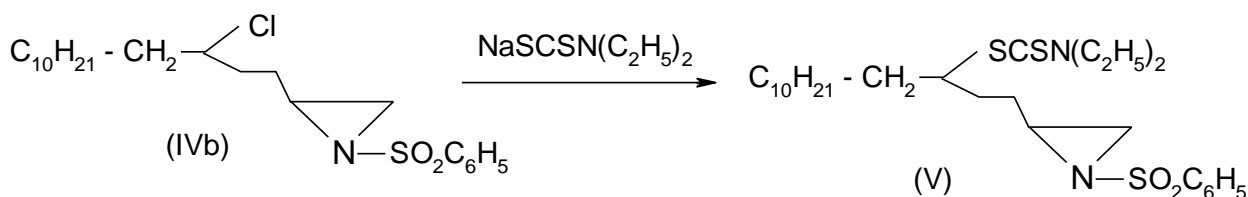
Взаимным влиянием электроотрицательного атома хлора и сульфамидной группы в соединении (Ic и IIc) при взаимодействии со щелочью, кроме получения азиридина

наблюдается гидролитическое расщепление хлора в 3-положении с образованием гидроксипроизводных азиридинов :



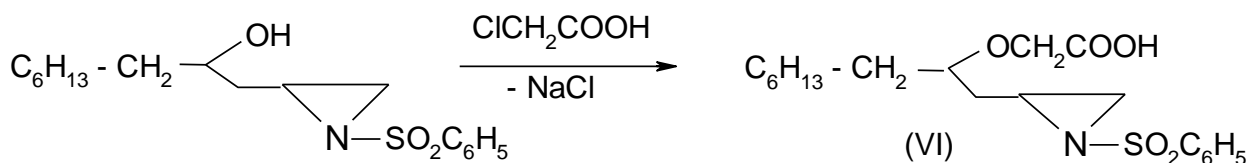
В некоторых синтезированных соединениях было исследовано нуклеофильное замещение атома хлора. Замещение атома хлора нуклеофилами в соединениях (Ia-c и IIa-c) проходит сложно, с вероятным образованием азиридинов и других соединений. Кроме того,

полученные соединения трудно перегоняются. Однако хлор в азиридинах замещается без труда, а сами соединения легко поддаются очистке. Так, атом хлора в соединении (IIb) легко замещается N,N-диэтилдитиокарбаматом натрия:



Для доказательства образования гидроксильной группы в соединениях (IIIc) и (IVc) нами была проведена реакция получения

эфира с хлоруксусной кислотой в присутствии триэтиламина:



Impact Factor:

ISRA (India) = 1.344
 ISI (Dubai, UAE) = 0.829
 GIF (Australia) = 0.564
 JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
 ПИНЦ (Russia) = 0.234
 ESJI (KZ) = 3.860
 SJIF (Morocco) = 2.031

ICV (Poland) = 6.630
 PIF (India) = 1.940
 IBI (India) = 4.260

Таким образом, изучение реакции монохлорамида сульфокислот с олефинами показало, что этот путь является самым простым для синтеза N-функциональнозамещенных сульфамидов. Кроме того, наши предыдущие исследования [8-10] показали высокие

антикоррозионные и трибологические свойства сульфамидов с длинной алкильной цепью. Поэтому синтезированные сульфамиды прошли скрининг в качестве присадок к смазочным маслам М-8 и АК-15. Данные лабораторных испытаний приведены в табл.1.

Таблица 1
Физико-химические свойства дихлоралкилсульфамидов (I – II) и азиридинов (III – VI)

№	Выход, %	Температура кипения, °C/ мм.рт.ст	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Брутто-формула	Элементный анализ, найдено/вычислено	
					найден	вычислен		N	Cl
I a	50.1	75 – 77/1	1.4688	1.0160	83.59	84.10	C ₁₄ H ₂₂ NO ₂ Cl	<u>5.17</u> 4.61	<u>11.34</u> 11.66
I b	21.3	168 -171/0.5	1.4896	1.0675	102.96	102.86	C ₁₇ H ₂₇ NO ₂ SCl ₂	<u>4.12</u> 3.69	<u>19.03</u> 18.66
I c	15.1	190 – 192/0.5	1.5105	1.0480	103.10	102.86	C ₁₇ H ₂₇ NO ₂ SCl ₂	<u>4.06</u> 3.69	<u>18.91</u> 18.66
II a	46.9	86 – 89/0.8	1.4410	0.9309	102.11	102.76	C ₁₈ H ₃₀ NO ₂ SCl	<u>4.14</u> 3.89	<u>9.29</u> 8.84
II b	19.6	205 – 208/0.4	1.4668	0.9964	120.68	121.33	C ₂₁ H ₃₅ NO ₂ SCl ₂	<u>3.66</u> 3.22	<u>16.65</u> 16.24
II c	16.5	218 – 220/0.4	1.4715	0.9940	121.03	121.33	C ₂₁ H ₃₅ NO ₂ SCl ₂	<u>3.61</u> 3.22	<u>16.42</u> 16.24
III a	81.4	82 – 84/1	1.4833	0.9952	76.95	77.67	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂ S	<u>5.60</u> 5.25	–
III b	76.1	179 – 181/0.4	1.5141	1.0385	100.06	99.79	C ₁₇ H ₂₆ NO ₂ SCl	<u>4.21</u> 4.08	<u>10.46</u> 10.296
III c	73.9	202 – 203/0.4	1.5203	1.0908	92.38	91.81	C ₁₇ H ₂₇ NO ₃ S	<u>4.63</u> 4.32	–
IV a	69.8	97 – 99/0.7	1.4598	0.9344	95.54	94.81	C ₁₈ H ₂₉ NO ₂ S	<u>4.21</u> 4.09	–
IV b	72.1	217 – 218/0.5	1.5168	1.0566	114.64	114.26	C ₂₁ H ₃₄ NO ₂ SCl	<u>3.74</u> 3.51	<u>9.06</u> 8.85
IV c	70.5	228 – 230/0.3	1.5290	1.0645	110.91	110.91	C ₂₁ H ₃₅ NO ₃ S	<u>3.93</u> 3.69	–
V	62.9	192 – 194/0.5	1.5125	1.0306	150.94	151.97	C ₂₆ H ₄₄ N ₂ O ₂ S ₃	<u>5.76</u> 5.48	–
VI	50.4	221 – 224/0.4	1.5091	1.1123	99.71	99.185	C ₁₈ H ₂₉ NO ₅ S	<u>3.97</u> 3.79	–

Таблица 2
Антикоррозионные свойства сульфамидов

№№ соед.	Содержание присадки в 100 мл масла		Коррозия	Критическая нагрузка, P _к , Н	Нагрузка сваривания, P _с , Н	Диаметр пятна износа, d _{мм}
	ммоль	г				
Масло М-8	–	–	180 – 200			
Масло АК-15	–	–	–	441	1560	0.68
	5	1.5	85.4	600	2200	0.65

Impact Factor:

ISRA (India) = 1.344	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	PIИИЦ (Russia) = 0.234	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 3.860	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 2.031	

I a	10	3.03	46.3	750	2470	0.63
I b	5	1.7	24.34	800	2200	0.60
	10	3.44	19.9	980	3250	0.58
I c	5	3.03	42.5	850	2180	0.61
	10	1.7	36.3	900	3200	0.50
II a	5	1.34	29.9	850	3150	0.59
	10	2.67	12.8	950	3250	0.52
II b	5	1.72	4.1	900	3150	0.55
	10	3.44	2.9	1000	3400	0.53
II c	5	1.72	3.2	950	2250	0.50
	10	3.44	2.6	1050	3050	0.46
IV b	5	1.02	38.4	800	3100	0.64
	10	2.05	21.2	950	4200	0.63
V	3	1.57	4.6	1050	4050	0.48
	5	2.56	3.1	1100	4200	0.46
	10	5.12	1.8	1250	4450	0.41
ДФ-11	–	1	27.0	–	–	0.59

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как видно из данных таблицы 1, антикоррозионные и трибологические свойства зависят от структуры и состава соединений. Азиридинпроизводные сульфамиды (IIIa-c и IVa-c) обладают более высокой антикоррозионной и трибологической эффективностью, чем

дихлорпроизводные (Ia-c и IIa-c). Среди синтезированных соединений самым высоким антикоррозионным, противоизносным и противозадирным действием обладает сульфамид, содержащий N,N-диэтилдителиокарбамат (соед. V).

References:

- Likhosherstov MV, Arkhangel'skaya RA (1937) Reaktsiya N,N-dikhlorarilsul'famidov s olefinami v prisustvii fenolov. // ZhOKh, 1937, T.7, vyp.13, p. 1914-1916.
- Ohashi T, Sugie M, Kamari S (1969) Reaction of N,N-dichloroethanesulfonamide with 1-olefins // Tetrahedron, 1969, V.25, No 22, p.5349-5352.
- Zhu Sanjun, Hon Zianlin, Lin Chen, An Changhin, Pan Zi, Li Guigen (2006) Kataliticheskaya reaktsiya aminogalogenirovaniya β -nitrostirolov s N,N-dikhlor-p-tolilsul'fon-amidom, vedushchaya k dikhlorirovannym galoamidam s regiokhimiey, protivopolozh-noy predshestvuyushchim sistemam. // Synthesis, 2006, № 10, p. 1570-1574, RZhKh 2003, OI-19Zh. 178.
- Zhu Sanjun, Sun Hao, Zhang Guangjian, Li Guigen, Pan Zi (2010) Kataliticheskaya reaktsiya aminogalogenirovaniya β -metil- β -nitrostirolov s N,N-dikhlor-p-tolilsul'fon-amidom dayushchaya protivopolozhnyuyu regiokhimiyu. // Org. And Biomol. Chem., 2010, 8 No 3, p. 628-631. RZhKh 2010, 20-19Zh. 178.
- Munakata S, Kamatsu M (2016) Bespretsedentnoe promotiruemoe SO₂ aminokhlorirovanie olefinov khloraminom // Org Lett, 2016, 8, No 5, p. 967-969. RZhKh. 2008. 06-19Zh114
- Heuger G, Kolsov S, Gotlich R (2010) Mednye (+1) katalizatory stereosektivnogo prisoadineniya N-khloramidov k dvoynym svyazyam diastereosektivnaya radikal'naya



Impact Factor:

ISRA (India) = 1.344	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	PIHII (Russia) = 0.234	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 3.860	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 2.031	

- tsiklizatsiya // Org. Chem., 2010, 8 No 3, p. 628-631. RZhKh 2010. 20-19Zh. 178.
7. Gotlich R (2000) Kataliziruemoje odnovalentnoje medi vnutrimolekulyarnoe soedinenie N-khloraminov k dvoynym svyazyam v aprotonnykh usloviyakh o stereoselektivnoy kataliticheskoj radikal'noj reaktsii // Synthesis, 2000, № 11, p. 1561-1564, RZhKh 2003, 16-19Zh69.
 8. Mamedov SA, Levshina AM, Kerimov KO, Gasanova TS, Adigezalova FD (1988) Sintez proizvodnykh N- β -khlorkilarilsul'famidov i issledovanie ikh v kachestve prisadok k smazochnym maslam. // Neftekhimiya, 1988, №3, p. 396-401.
 9. Farzaliev MF, Mamedov SA, Fatalizade FA, Ladokhina NP, Agaeva ZR (2009) Issledovanie reaktsii zameshcheniya khloro v produktakh vzaimodeystviya N,N-dikhlor-p-tolilsulfamida i nizkomolekulyarnykh polimerov s nukleofilami i izuchenie ikh svoystv// Az. khim. zhurnal. 2009. № 2, p. 135-139.
 10. Farzaliev MF, Mamedov SA, Mustafaev NP, Guseynov IS, Agaeva ZR (2010) Sintez proizvodnykh N- β -khlropolialkilarilsul'famidov. // Az. khim. zhurnal. 2010. № 2, p. 60-63.

