

УДК 547.431; 547.718

## Синтез и свойства пропаргилокси-метилзамещенных 1,3-оксазолидинов

Алиев Али Биннат оглы, доктор хим. наук, профессор, заведующий кафедрой химии;  
Мамедова Балакыз Мусеиб кызы, кандидат хим. наук, доцент;  
Ахмед Шахла Сулейман кызы, кандидат хим. наук, доцент  
Азербайджанский Архитектурно-Строительный Университет

**Аннотация.** Разработан метод синтеза 1-пропаргилокси-3-N-фенил (бензил) амино-2-пропанола на основе 1-пропаргилокси-3-хлор-2-пропанола с анилином. Исследованы реакции синтезированных спиртов с различными альдегидами. Показано, что 1-пропаргилокси-3-N-фенил (бензил) амино-2-пропанола легко конденсируется с альдегидами и приводит к образованию соответствующих 1,3-оксазолидинов. Предложена и экспериментально обоснована общая схема реакции, включающая образование метилммониевого катиона в качестве основного интермедиата с последующей циклизацией в оксониевый ион. Синтезированные 1,3-оксазолидины являются потенциальными антимикробными присадками к смазочным маслам.

**Ключевые слова:** аминоспирт, ацетальдегид, пропанол, оксазолидины, бензальдегид.

## The investigation of the reaction of 1-proparqiloksi-3-N-fenil (benzyl) amino-2-propanol with different aldehydes

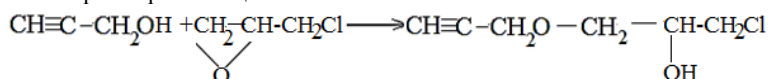
Ali Aliyev, head of the department of chemistry, professor;  
Balaqiz Mammadova, associate professor of the department of chemistry;  
Shahla Ahmad, associate professor of the department of chemistry  
Azerbaijan University of Architecture and Construction

**Abstract.** The reaction of 1-proparqiloksi-3-N-fenil (benzil) amino-2-propanol with aromatic and has been obtained corresponding 1,3-oksazolidines. It has been established, the direction of the reaction determine over the structure of the aldehyde/ the general scheme of the reaction has been offered and experimental based.

This scheme include the formation of the metilimmoncation as the base intermediate with consequence cyclization to oksonium ion Synthesized 1,3-oksazolidines are potential antimicrobial addities to lubricating oils.

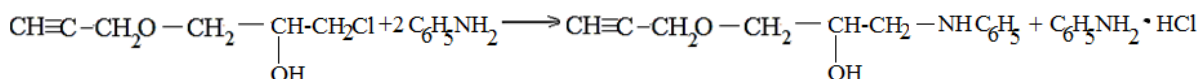
**Keywords:** aminoalcohol, asetaldehyde, propanol, oksazolidines, benzaldehyde.

Продолжая исследования в области синтеза и реакционной способности аминоспиртов [1-4], в данной работе были изучены реакции 1-пропаргилокси-3-N-фенил (бензил)амино-2-пропанола с различными альдегидами. Исходный продукт 1-пропаргилокси-3-N- фенил (бензил)амино-2-пропанол синтезирован при взаимодействии эпихлоргидрина с пропаргиловым спиртом в присутствии катализатора хлористого цинка.



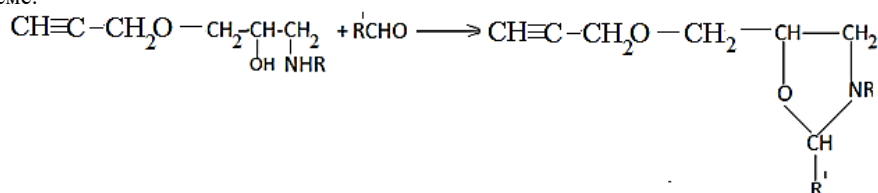
Установлено, что при соотношении эпихлоргидрин: пропаргиловый спирт = 1:1, количество катализатора 1,2% от суммы реагентов, температура среды 60-70°C и времени проведения реакции 4 часа, выход целевого продукта достигает 85-90%.

Взаимодействие 1-пропаргилокси-3-хлор-2-пропанола с анилином протекает в мягких условиях:



Это явление обуславливается тем, что замещение атома хлора в молекуле 1,2-хлоргидрина нуклеофильным реагентом связано, по видимому, с быстрым образованием реакционноспособного промежуточного продукта под влиянием соседней гидроксильной группы. С другой стороны основность образующегося 1-пропаргилокси-3-N- фенил (бензил)амино-2-пропанола ниже, чем у реагирующего анилина, вследствие чего выделяющийся хлористый водород быстро присоединяется к избытку анилина.

Известно, что реакция конденсации карбонильных соединений с 1,2-аминоспиртами приводит к образованию 1,3-оксазолидинов [5-7]. Нами показано, что взаимодействие 1-пропаргилокси-3-N-фенил(бензил)амино-2-пропанола с алифатическими и ароматическими альдегидами различной структуры приводит к образованию соответствующих 1,3-оксазолидинов по схеме:



где R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>- ; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-

R' = CH<sub>3</sub>-; n.C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-; n.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-

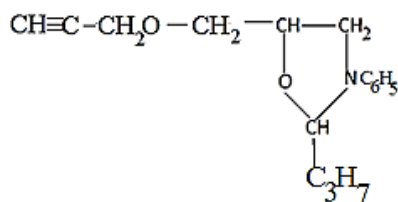
На выход оксазолидинов (I-VII) заметное влияние оказывает соотношение исходных реагентов и условия проведения процесса. Установлено, что оптимальным является соотношение аминоспирт: карбонильное соединение 1:1,2

соответственно. Реакция начинается при низкой температуре (25-30°C), о чем свидетельствует самопроизвольное повышение температуры реакционной смеси при подаче карбонильного соединения к аминспирту, однако, при высоких температурах (выше 90-100°C) образуются побочные продукты. Достаточно хорошие выходы целевых продуктов (80-93%) получаются при проведении синтеза в растворе бензола с одновременной отгонкой реакционной воды.

В зависимости от строения аминспиртов реакция с альдегидами протекает либо с образованием оксазолидина, либо азометина. Особенно, в случае первичных аминоксодержащих аминспиртов имеет место существование кольчато-цепной таутомерии с участием азометиновой связи.

В нашем случае при конденсации 1-пропаргилокси-3-N-фенил(бензил)амино-2-пропанола с альдегидами реакция протекает в сторону образования 5-пропаргилоксиметил замещенных оксазолидинов, их структура доказано ИК и ЯМР-спектроскопией, а чистота проверено элементным анализом.

В ИК-спектрах синтезированных 5-пропаргилоксиметил замещенных оксазолидинов (I-VII) не была обнаружена характерная полоса поглощения в области 1650-1670 см<sup>-1</sup>, соответствующая валентным колебания C=Nсвязи. Наряду с этим в исследуемых спектрах не появляются полосы поглощения в области 3620-3635 см<sup>-1</sup> и 3450-3360 см<sup>-1</sup> которые характеризуют свободную и связанную гидроксильные группы. Однако, в спектрах выявлены полосы поглощения в области 990, 1085, 1130, 1180, 1240, 1350, 1385 см<sup>-1</sup> характерные для 1,3- оксазолидинового цикла.



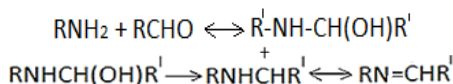
ЯМР <sup>1</sup>H спектрах ( дм.д. от ГМДС, [(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO]: 2,74с

(C≡C); 3,56д (C≡C-CH<sub>2</sub>), 3,52д (O-CH<sub>2</sub>-CH); 4,4 м (-CH-CH<sub>2</sub>);

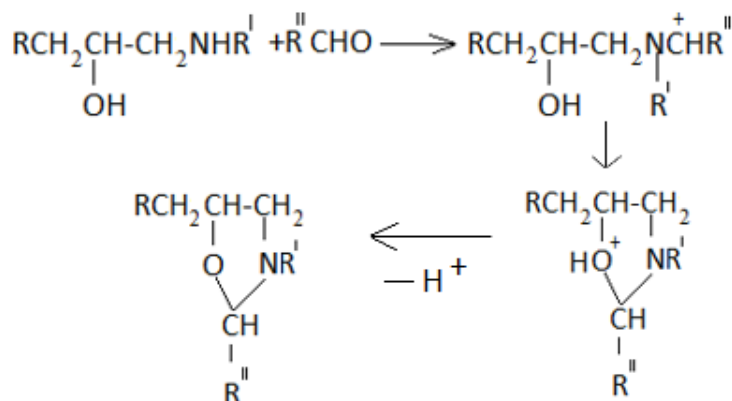
2,92-3,44 м (-CH-CH<sub>2</sub>); 0,82 т; 0,86т (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>);

1,46м (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 4,4 т ( Н-2-положения гетеротсикла).

Как известно, для реакции аминов с карбонильными соединениями характерно общее направление с образованием аминокарбониллов:



Отсюда можно предположить, что процесс получения оксазолидинов складывается из следующих этапов. Образующийся первоначально линейный аминокарбонил через стадию метилениммониевого иона претерпевает внутримолекулярную электрофильную циклизацию, превращаясь в циклический оксониевый ион, который стабилизируется выбросом протона:



Поэтому в переходном состоянии реакции можно ожидать проявление некоторых пространственных затруднений, т.е. большая группа будет в большей степени препятствовать такой внутримолекулярной гетероциклизации.

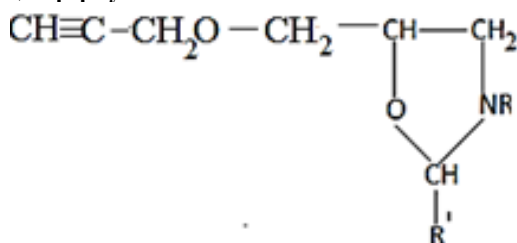
Синтезированные 5-пропаргилоксиметилзамещенные 1,3-оксазолидины были испытаны в качестве антимикробных присадок к смазочному маслу ДС-11 и смазке солидол по ГОСТ 9,052-75 и 9,085-75. В результате исследований нами было установлено, что синтезированные соединения обладают выраженным антимикробным действием при малой концентрации (0,5-1,0%), хорошо растворимы в масле ДС-11 и не стимулируют коррозию. Они проявляют антимикробную активность в большей степени, чем известные промышленные присадки 8-оксихинолин и пентахлорфенолят натрия. Так, ширина зоны угнетения по бактериям равна 0,9-1,9 см, а по грибам 1,4-2,4 см

#### Экспериментальная часть

**2-Метил-3-бензил-5-пропаргилоксиметил-1,3-оксазолидин (I).** К смеси, состоящей из 9,8 г (0,04 моля) 1-пропаргилокси-3-N-фениламино-2-пропанола и 100 мл бензола при перемешивании при комнатной температуре по каплям добавляют 0,04 моль (1,8 г) уксусного альдегида. При этой же температуре содержимое колбы перемешивают в течение 2 часов. После отгонки бензола, вакуумной разгонкой выделили соединение (I). Выход 78%. т.кип.156-157(1,5), n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5415, d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,0953. Найдено, % С-73,40, Н-7,80, N-5,76. C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N. Вычислено, % С-73,56, Н-7,72, N-5,69.

Аналогичным способом получены соединения (II-VII), свойства которых приведены в таблице.

#### Свойства 1,3-оксазолидинов с общей формулой



№ соед	R	R'	Т.К.°С мм.рт.ст.	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Найдено %			Брутто формула	Вычислено %		
						Найд	Выч.	С	Н	N		С	Н	N
I	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub> -	156-157/1,5	1,5415	1,0953	70,26	70,88	73,40	7,80	5,76	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> N	73,56	7,72	5,69
II	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -	n.C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	165-166/1,5	1,5245	1,0947	80,82	80,11	74,90	8,42	5,12	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> N	74,72	8,79	5,12
III	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -	n.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	171-172/1,5	1,5260	1,0440	84,12	84,73	75,12	8,79	4,80	C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> O <sub>2</sub> N	75,22	8,71	4,88
IV	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub> -	185-186/8	1,5490	1,0976	66,92	66,26	72,90	7,26	6,02	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N	72,79	7,35	6,06
V	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	197-198/8	1,5310	1,0491	76,28	75,50	74,26	8,02	5,46	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub> N	74,13	8,10	5,40
VI	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	201-202/8	1,5375	1,0562	80,80	80,12	74,58	8,50	5,16	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> N	74,76	8,42	5,12
VII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	230-231/12	1,5872	1,1579	85,10	85,75	77,90	6,52	4,60	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> N	77,79	6,48	4,77

#### Вывод

Показано, что при взаимодействии 1-пропаргилокси-3-N фенил (бензил)амино-2-пропанолас различными альдегидами образуются соответствующие 1,3-оксазолидины с высокими выходами. Установлено, что пропаргилоксиметил замещенные оксазолидины проявляют антимикробную активность.

#### Литература:

1. Алиев А.Б., Аллахвердиев М.А., Керимов В.М. Журнал прикладной химии, 1992, Т.65, №10, с.2313-2316.
2. Магеррамов А.М., Алиев А.Б., Зейналова Т.Г. Вестник Бакинского Университета. 2000, №2, с.25-30.
3. Алиев А.Б., Садыхзаде С.И., Мамедов И.А. Изучение ингибирующих свойств аминоспиртов на коррозии нефтепромыслового и газоконденсатного оборудования. Коррозия и защита окружающей среды, 1985, №7, с.4-6.
4. Алиев А.Б., Садыхзаде С.И., Мамедова Б.М. 2-Метил-3-бензиламино-2-прапанол в качестве сшивающего агента поливинилхлорида. Авторское свидетельство СССР, 1988, № 1415726.
5. Рахманкулов Д.А., Зорин В.В., Латыпова Ф.Н., Злотский С.С., Караханов Р.А. Химия гетероциклических соединений, 1982, № 4, с.435-449.
6. Магеррамов А.М., Магеррамов М.Н., Ализаде Г. И, Махмудов Х.А. Синтез и свойства некоторых N-замещенных производных оксазолидина и морфолина. Известия вузов. Химия и химическая технология. 2004, Т. 47, вып. 8. С. 154-158.
7. Магеррамов А.М., Магеррамов М.Н., Махмудова Х.А., Ализаде Г. И. Синтез и свойства замещенных оксазолидинов морфолинов. 2005, Т. 78, вып. 8. С. 1324-1328.