

N-1-烷基硫甲基苯并三氮唑的合成

任天辉

薛群基

(应用化学研究所)

(中科院兰州化学物理研究所)

摘 要 通过烷基硫醇钠与1-氯甲基苯并三氮唑的亲核取代反应,高产率地合成了两个长链烷基硫甲基苯并三氮唑新化合物和一个由工业级原料合成的长链烷基硫甲基苯并三氮唑产物.所得的新型化合物通过了元素分析、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、IR 和 MS 等图谱分析.根据有关文献报道,这类新型化合物不仅是潜在的合成长链不对称硫醚的中间体,而且是潜在的优良无灰多功能润滑油添加剂.

关键词 有机合成;苯并三氮唑衍生物;N-1-烷基硫甲基苯并三氮唑;润滑油添加剂;合成中间体

分类号 O621.3

0 引言

有机硫化物是常用的极压抗磨添加剂.由于不同键合形式的硫元素的化学反应活性不同,导致了各自摩擦学特性的不同.众所周知,含硫醚^[1]、黄原酸酯^[2]和巯基酸酯^[3]官能团的有机衍生物作为润滑油添加剂已得到广泛应用.

苯并三氮唑是众所周知的优良防锈剂,金属致钝剂和抗氧化防腐剂.因此,可以设想将苯并三氮唑官能团与上述不同键合形式的硫元素相结合所得到的衍生物,有可能是既具有优良极压抗磨性能,又具有良好防锈、金属致钝和抗氧化防腐性能的多功能添加剂.

近年来,有文献[4]报道,苯并三氮唑官能团可以可逆地离解为苯并三氮唑负离子,是一类很好的离去基团.烷基硫甲基苯并三氮唑化合物与格氏试剂反应,可以得到用常规方法难以得到的不对称硫醚.因此,新型的苯并三氮唑化合物也是潜在的合成不对称硫醚的中间体.

1 实验部分

1.1 所用原料

本实验使用了分析纯化学试剂(金属钠,异丙醇,正己硫醇,正十二硫醇,乙醚,二氯甲烷,

收稿日期:1994-09-19. 任天辉,男,1965年生,高工.

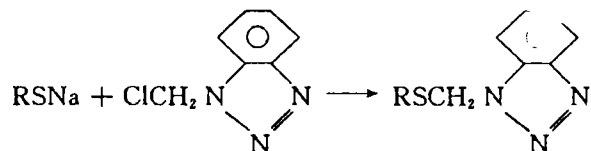
正己烷)和工业级十二硫醇. 1-氯甲基苯并三氮唑是按文献[5]中的方法合成的,其熔点为136~138℃,与文献值相符.

1.2 所用分析仪器

产物的C、H、N元素分析在意大利产1106型元素分析仪上进行.¹HNMR和¹³CNMR测试在Brucker AM-400型超导核磁共振光谱仪上进行.红外光谱分析在FTY-50DXIR红外光谱分析仪上进行.质谱分析在HP5988MS分析仪上进行.熔点在Dupont 1090B型热分析仪上测得.

1.3 化合物的合成

N-1-烷基硫甲基苯并三氮唑的合成可用下面的化学反应方程式表示:



R = n-C₆H₁₃-(1a); n-C₁₂H₂₅-(2a); Alkyl(3a).

其典型的合成步骤如下:

在250mL园底烧瓶中加入100mL异丙醇和0.1mol金属钠,待金属钠完全反应后,加入0.1mol的烷基硫醇,回流2h.然后加入0.1mol 1-氯甲基苯并三氮唑,室温搅拌反应12h.过滤,蒸除异丙醇溶剂,残留物用乙醚溶解,水洗,无水MgSO₄干燥,过滤除去干燥剂,蒸除乙醚溶剂,即得粗产物.粗产物经洗脱剂为CH₂Cl₂/正己烷/乙醚(9/6/1)的中性硅胶柱层分离提纯后,进行元素分析、¹HNMR、¹³CNMR、IR和MS等图谱分析.

2 结果与讨论

产物3a是由工业十二硫醇与1-氯甲基苯并三氮唑反应制得.表1列出了三个产物的熔点、产率以及C、H、N的元素分析结果.由表1的结果可知,上述方法是一种方便的高产率(大于90%)的烷基硫甲基苯并三氮唑合成方法.C、H、N元素分析实测值与理论计算基本一致,在误差范围之内.

表1 N-1-烷基硫甲基苯并三氮唑的熔点、产率及元素分析结果

化合物	熔点(℃)	产率(%)	%C [*]	%H [*]	%N [*]
1a	25 (白色固体)	92	62.11 (62.61)	7.61 (7.68)	16.90 (16.85)
2a	58 (白色固体)	90	68.24 (68.47)	9.27 (9.31)	12.58 (12.61)
3a	油状物	95	68.80	8.40	12.88

(*,括号内的数据为计算值)

表 2 N-1-烷基硫甲基苯并三氮唑的 HNMR 分析结果

化合物	芳香-H	N-CH ₂ -S	烷基-H
1a	8.08(d,1H) 7.69(d,1H) 7.53(t,1H) 7.40(t,1H)	5.70(S,2H)	2.51(t,2H) 1.52(m,2H) 1.25(m,6H) 0.84(t,3H)
2a	8.08(d,1H) 7.70(d,1H) 7.54(d,1H) 7.40(d,1H)	5.70(S,2H)	2.51(t,2H) 1.52(m,20H) 0.88(t,3H)

(TMS 作内标,CDCl₃ 作溶剂,化学位移 ppm)表 3 N-1-烷基硫甲基苯并三氮唑的 ¹³CNMR 分析结果

化合物	C-32	C-4	C-5	C-6	C-7	C-72	N-CH ₂ -S	烷基-C
1a	146.6	120.2	124.2	127.5	110.3	132.0	49.2	31.5 31.2 28.8 28.3 22.4 13.9
2a	146.6	120.2	124.2	127.7	110.3	132.0	49.1	31.9 31.4 30.3~28.6 (8C) 22.7 14.1

(CDCl₃ 作溶剂,以 CDCl₃ 中的 C 的化学位移 77.0 作参考)

表 4 N-1-烷基硫甲基苯并三氮唑的 IR 和 MS 分析结果

化合物	红外数据(KBr 压片,Cm ⁻¹)	质谱数据 m ⁺ /e(丰度,%)
1a	3063,1610,1590,1450,884 773.745,707,596,430 (苯并三氮唑基团) 663,1082(C-S 键) 2862-2995(CH ₃ -, -CH ₂ -, =CH-基团)	249(M ⁺ ,5) 136(10) 132(100) 104(29) 77(76) 51(19) 41(19)
2a		333(M ⁺ ,6) 136(9) 104(31) 77(100) 57(13) 55(13) 43(31) 41(38)

表 2~4 列出了所得产物的 ¹HNMR, ¹³CNMR, IR 和 MS 等图谱分析结果. 表 2 中的 ¹HNMR 数据表明, 1a 和 2a 两个新化合物都存在 8.08~7.40ppm 处的四个芳香氢, 这四个芳香氢的化学位移值及裂分情况与文献[4~9]中的相似化合物中的苯并三氮唑官能团中的苯环上的四个氢原子的数据一致. N 和 S 元素之间的次甲基上的两个氢原子由于临近 N、S 原子上无氢原子, 故为单峰. 烷基上的氢原子的裂分及化学位移值也与文献中的数据一致. 表 3 中的 ¹³CNMR 数据表明, 1a 和 2a 中存在与文献[4~9]值相一致的苯并三氮唑官能团上的六个苯环上的碳原子, 同时也表明存在一个 N、S 元素隔离的亚甲基碳原子, 还表明存在与所用原料烷基相一致的烷基碳原子个数. 表 4 中的红外光谱分析数据表明, 1a 和 2a 中存在苯并三氮唑官能

团, C-S 键以及 CH_3 -, $-\text{CH}_2$ -官能团, 同时, 表 4 中的质谱数据表明, 1a 和 2a 的分子离子峰

已出现, 且主要碎片离子峰($m^+/e=132$)应是 $\left[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{NCH}_2 \right]^+$ 碎片, 主要碎片离子峰(m^+/e

$=77$) 应是 $\left[\text{C}_6\text{H}_5 \right]^+$ 碎片, 其它碎片离子峰也可以得到合理解释. 新型有机化合物的结构鉴定,

首先应进行元素分析, 然后进行 $^1\text{HNMR}$, $^{13}\text{CNMR}$, IR 和 MS 等图谱分析, 所有分析结果互相佐证, 再与所用反应原料关联, 参照文献[10]中的一些判断有机化合物结构的基本原则, 进行综合分析判断, 即可确证某一化合物的结构. 因此, 综合分析表 1~4 中的所有分析结果, 我们不难确证 1a 和 2a 即为目标新型烷基硫甲基苯并三氮唑化合物.

参 考 文 献

- [1] Qunji Xue, Weimin Liu. Proc of China Int Sym for Youth Tribologists. Lanzhou, china, 1992, 2~15
- [2] C. 9. 克列英, II. II. 萨克等. 润滑油与燃料添加剂. 北京: 中国工业出版社, 1964
- [3] 张少丰. 合成润滑材料. 1988, 15(2): 24~30
- [4] Katritzky A R et al. Helv Chim Acta, 1991, 74: 1924~1940
- [5] Burckhalter J H et al. J Am Chem Soc, 1952. 74: 3688
- [6] Wystrach V P et al. J Org Chem, 1956, 21: 705
- [7] Katritzky A R et al. J Chem Soc Perkin Trans I, 1987, 791~823
- [8] Katritzky A R et al. Synthesis, 1991, 703~708
- [9] Katritzky A R et al. Synthesis, 1991, 863~867
- [10] 陈耀祖. 有机分析. 北京: 高教出版社, 1981, 543~856

The Synthesis of N-1-alkylthiomethylbenzotriazoles

Ren Tianhui Xue Qunji

Abstract Two novel long-chain alkylthiomethyl-benzotriazoles and a industrial product are synthesized conveniently in high yield using the reaction of sodium alkyl mercaptide and 1-chloromethylbenzotriazole in iso-propanol at room temperature. The structures of these novel compounds were identified by the elemental analysis, $^1\text{HNMR}$, $^{13}\text{CNMR}$, IR and MS analysis. According to literatures, these novel compounds are potentially multifunctional lubricating oil additives and synthetic intermediate for asymmetric thio ethers.

Key words Organic synthesis; Benzotriazole derivatives; N-1-alkylthiomethylbenzotriazoles; Lubricating oil additive; Synthetic intermediate