

S-(1H-苯并三氮唑-1-基)甲基烷基 黄原酸酯的合成

任天辉

薛群基

(应用化学研究所)

(中科院兰州化物所)

摘要 本文通过烷基黄原酸钾与1-氯甲基苯并三氮唑的亲核取代反应,高产率地合成了三个新型含黄原酸酯官能团的苯并三氮唑衍生物。所得产物通过元素分析,¹HNMR,¹³CNMR、IR和MS等分析,确证为目标化合物。根据有关文献报道可知,这类新型化合物不仅是潜在的有机合成中间体,而且是潜在的无灰无磷多功能润滑油添加剂。

关键词 有机合成;苯并三氮唑衍生物 S-(1H-苯并三氮唑-1-基)甲基烷基黄原酸酯;润滑油添加剂;有机合成中间体

分类号 O621.3

0 前言

二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)是现代内燃机油最常用的多功能添加剂,具有优良的抗氧化、抗腐蚀性能,并兼有极压抗磨作用。但由于其中存在易产生电腐蚀的锌元素和为尾气处理装置中的催化剂中毒的磷元素,而难以满足当今环境方面的日趋苛刻的要求。因此,基于环境和中毒方面的考虑,寻找能够取代二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)的无灰、无磷多功能润滑油添加剂已成为目前摩擦化学工作者的一个热门课题^[1]。

苯并三氮唑是一种常用的润滑油添加剂,具有优良的抗氧化、抗腐蚀、防锈及一定的抗磨损性能^[2,3],但其在油中的溶解性能相当差,因而影响了它的应用范围。

最近,国外一些专利和研究者的工作表明,将苯并三氮唑作为一个具有上述性能的官能团和具有耐极压、抗磨损性能的活性元素结合在同一分子内所得到的苯并三氮唑衍生物均具有各官能团的叠加性能。苏联专利公开了N-壬氧基甲基苯并三氮唑在合成润滑油中具有良好的抗氧化和抗磨性能^[4]。作者前不久合成的苯并三氮唑官能团和活性硫元素结合的化合物N-烷基硫甲基苯并三氮唑在流体石蜡中具有良好的耐极压、抗磨损和抗腐蚀性能^[5]。

收稿日期:1994-04-04。

任天辉,男,1965年生,高级工程师。

黄原酸官能团中含有耐极压抗磨活性元素S,而且一系列黄原酸酯化合物用作内燃机油添加剂在原苏联已得到广泛的应用^[5]。因此,将苯并三氮唑官能团和黄原酸酯官能团相结合制得的化合物很可能是一种优良的多功能润滑油添加剂。

近年来,有文献报告^[6],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。因此,这类新型含黄原酸酯官能团的苯并三氮唑衍生物是潜在的有机合成中间体。

1 实验部分

1.1 所用原料

实验所用的1-氯甲基苯并三氮唑是参照文献方法^[7]自制的(熔点:136℃~138℃,与文献值相同),实验所用的其它试剂均为分析纯试剂。

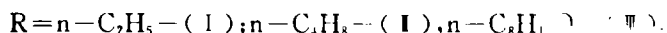
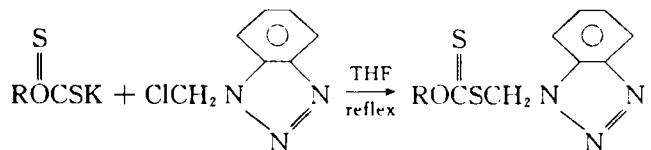
1.2 所用分析仪器

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。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

S-(1H-苯并三氮唑-1-基)甲基烷基黄原酸酯的合成可用下面的化学反应方程式表示:



其典型的合成步骤如下:

0.1mol 烷基黄原酸钾盐和0.1mol 1-氯甲基苯并三氮唑相继加入装有200mL 四氢呋喃(THF)的500mL 圆底烧瓶中,然后加热回流4~10h。冷却滤除氯化钾盐。滤液蒸除四氢呋喃后,残留物用乙醚溶解,水洗三次,无水MgSO₄干燥12h。过滤除去干燥剂后蒸除乙醚,然后经洗脱剂为二氯甲烷/正己烷/乙醚(9/6/1)的中性硅胶柱层析分离提纯后即得白色固体产物。

2 结果与讨论

表1 S-(1H-苯并三氮唑-1-基)甲基烷基黄原酸酯的熔点、产率和元素分析结果

化合物	产率(%)	熔点(℃)	%C	%H	%N
I	95	70	47.57(47.41)	4.21(4.38)	16.82(16.59)
II	92	22	51.10(51.24)	5.44(5.33)	15.00(14.95)
III	90	35	57.35(56.97)	7.04(6.82)	12.34(12.46)

其中括号内为理论计算值。

表 1 列出了所得三个产物的熔点、产率及 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、高产率(大于 90%)的 S-(1H-苯并三氮唑-1-基)甲基烷基黄原酸酯合成方法。C、H、N 元素分析实测值与理论计算值基本一致,在误差范围之内。

表 2~4 列出了所得产物的 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、IR 和 MS 等图谱分析结果。表 2 中的 ^1H NMR 数据表明,三个新化合物都存在 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[6]中的相似化合物中苯并三氮唑官能团中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没有临近碳原子上的氢原子的耦合,故为单峰,且三个新化合物中都有这样的次甲基,化学环境基本相同,故其化学位移值也一致(6.41ppm)。烷基上的氢原子的化学位移值及裂分情况也与文献中的数据一致。表 3 中的 ^{13}C NMR 数据表明,三个新化合物中都存在与文献值^[6]相一致的苯并三氮唑官能团上的六个苯环碳原子,出现在低场的黄原酸酯官能团中的季碳原子,与 N、S 元素相连的次甲基碳原子以及与目标化合物中烷基链中碳原子个数相吻合的烷基碳原子。表 4 中的红外光谱数据表明,三个化合物中存在苯并三氮唑官能团, R-O-C 键, C=S 键, C-S 键以及甲基、亚甲基等基团。同时表 4 中的质谱数据也表明,所得化合物为目标新化合物,其中化合物(I)由于稳定性较差,分子离子峰未出现;化合物(II)和化合物(III)的分子离子峰虽已出现,但由于该类化合物稳定性差,所以丰度很低;三个化合物的质谱数据中都出现了主要碎片峰($m/e=132$ 和 $m/e=77$),这两个碎片峰的出现证明化合物中存在苯并三氮唑官能团。

表 2 S-(1H-苯并三氮唑-1-基)甲基烷基黄原酸酯的 ^1H NMR 分析结果

化合物	芳-H	N-CH ₂ , S	C-R(H)
I	8.07(1H,d) 7.71(1H,d) 7.50(1H,t) 7.40(1H,t)	6.42(2H,S)	4.68(2H,t) 1.14(3H,t)
II	8.05(1H,d) 7.71(1H,d) 7.50(1H,t) 7.38(1H,t)	6.41(2H,S)	4.62(2H,t) 1.75(2H,m) 1.34(2H,m) 1.94(3H,t)
III	8.05(1H,d) 7.71(1H,d) 7.50(1H,t) 7.38(1H,t)	6.40(2H,S)	4.62(2H,t) 1.78(2H,t) 1.29(10H,m) 0.87(3H,t)

TMS 为内标, DCCl_3 作溶剂, 化学位移 δ 单位为 ppm。

表 3 S-(1H-苯并三氮唑-1-基)甲基烷基黄原酸酯的 ^{13}C NMR 分析结果

化合物	芳-C	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C}-\text{S} \end{array}$	N-CH ₂ -S	C-R(C)
I	146.1;132.3;127.8;124.5; 120.2;110.2	210.3	51.9	71.2(O-CH ₂) 13.7(CH ₃)
II	146.1;132.2;127.8;124.3; 120.1;110.2	210.5	51.9	75.2;30.0; 19.0;13.6
III	146.0;132.2;127.7;124.2; 120.0;110.1	210.4	51.8	75.4;31.6;28.9(2C) 27.9;25.6;22.5;13.9

溶剂为 DCCl_3 ; 化学位移是以 DCCl_3 (77.0ppm) 定标。

表4 S-(1H-苯并三氮唑-1-基)甲基烷基黄原酸盐的 IR 和 MS 数据

化合物	IR 数据(kBr 压片,cm ⁻¹)	质谱数据(m/e,abound%)
I	3063,1610,1590,1450,864	136(12);132(49);109(12);
	773,745,707,596,430	77(100);76(24);51(29);43(41);40(68).
II	(表示苯并三氮唑官能团存在)	281(M ⁺ ,0.26);136(7);132(100);
	663,1082(表示存在 C-S 键)	104(7);77(25);57(3);41(7).
	1043(表示存在 R-O-C 键)	337(M ⁺ ,0.13);151(3);136(10);
III	1477-1491(表示 C=S 键存在)	132(100);120(7);104(17);
	2862-2995(表示甲基,亚甲基和	91(3);77(5);51(10);43(10);
	次甲基的存在)	41(17).

综合所进行的元素分析和¹HNMR、¹³CNMR,IR 及 MS 等图谱分析数据,完全可以确证所得到的新型化合物为目标化合物。

参 考 文 献

1 Cardis A B, et al. U S Pat. 4,846,984
2 Cardis A B. U S Pat. 4,626,368
3 Ren T, Xue Q, Wang H. 92' CISTY, 324~329.
4 Zeinalpva G A, et al. U S S R Pat. 1,456,422
5 孙巨,沈露沙等译. 润滑油和燃料添加剂. 北京:中国工业出版社,1964年,55~59
6 Kartritzky A R, et al. Helv chim Acta, 1991, 74, 1924~1930
7 Burckhalter J H, et al, J Am Chem Soc, 1952, 74, 3688

The Synthesis of S-(1H-benzotriazol-1-yl)
Methyl Alkyl Xanthates

Ren Tianhui Xue Qunji

Abstract Three novel S-(1H-benzotriazol-1-yl) methyl alkyl xanthates are synthesized conveniently in high yield via the reaction of potassium alkyl xanthates with 1-chloromethylbenzotriazole in THF at refluxing temperature. Their structures were identified by elemental analyses, and¹HNMR, ¹³CNMR, IR and MS Spectra. These novel compounds are potentially multifunctional lubricating oil additives and asymmetric synthetic intermediates.

Key words Organic Synthesis; Benzotriazole derivatives; S-(1H-benzotriazol-1-yl) methyl alkyl xanthates; Lubricating oil additives; Asymmetric synthetic intermediates