

УДК 547.914.3

С. А. ЛАМОТКИН, Т. В. ЧЕРНЫШЕВА, А. И. ЛАМОТКИН

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА АМИДОВ ТЕРПЕНОМАЛЕИНОВОГО АДДУКТА

Белорусский государственный технологический университет

(Поступила в редакцию 04.02.2003)

Терпеновые углеводороды, продуцируемые хвойными породами древесины, являются важным сырьем для производства биологически активных веществ. Получение на основе терпеновых углеводородов таких соединений, как антисептики для древесины, является важной и актуальной задачей для Республики Беларусь, обладающей обширными лесными массивами, развитой деревообрабатывающей промышленностью и традиционно широко использующей материалы из древесины в различных отраслях народного хозяйства.

Среди значительного класса веществ, характеризующихся биологической активностью, наибольшее распространение получили амиды. Данный класс химических соединений используется в различных областях народного хозяйства [1]. Одним из способов получения амидов является синтез их из ангидридов кислот. В качестве амидирующих агентов обычно служат аммиак, амины, мочевины. Из ациклических ангидридов образуются амиды, тогда как циклические ангидриды дают имиды, кислые амиды или диамины в зависимости от условий эксперимента и реагента. В случае, когда в качестве амидирующих агентов используются вторичные амины, лишь одна половина циклического ангидрида участвует в образовании ацильного производного, а другая — образует карбоксильную группу, в результате которой возникают кислые амиды [2].

При синтезе кислых амидов исходным соединением могли быть терпеномалеиновые аддукты, получаемые по реакции конденсации терпеновых углеводородов с малеиновым ангидридом. Данные соединения обладают рядом ценных свойств, что позволяет использовать их как в качестве целевого продукта, так и в качестве исходных веществ при синтезе различных соединений на их основе [3, 4].

Цель работы — получение амидов терпеномалеинового аддукта α -терпинена и изучение их свойств. Для этого использовали терпеномалеиновый аддукт α -терпинена (аддукт) ($T_{пл} = 62\text{--}63\text{ }^\circ\text{C}$, $M\ 234$), синтезированный по методике [5]. В качестве амидирующего агента были выбраны вторичные амины: диэтиламин, морфолин, пиперидин, диэтаноламин, которые сушили над прокаленным карбонатом калия, затем перегоняли под вакуумом. После очистки веществ температура кипения составляла соответственно: $56,3$, 128 , $106,3$ и $268\text{ }^\circ\text{C}$, что совпадает с литературными данными [6].

Известно, что апротонные растворители влияют на скорость и механизм реакций нуклеофильного замещения, в нашем случае реакции амидирования. Многие бимолекулярные реакции нуклеофильного замещения ускоряются в сотни тысяч раз при замене протонного растворителя на диполярный апротонный [7]. В связи с этим в данной реакции мы использовали такие растворители, как диоксан и диметилформамид. Диоксан предварительно сушили над КОН, затем перегоняли с дефлегматором под вакуумом. Диметилформамид сушили над прокаленным сульфатом магния и перегоняли под вакуумом. Очищенные растворители имели физико-химические показатели, соответствующие литературным данным [6].

Синтез N-пиперидинмоноамида терпеномалеинового аддукта (I) производили в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой с гидрозатвором, холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой. Навеску $4,68\text{ г}$ ($0,02$ моля) аддукта растворяли в 30 см^3 диоксана. $1,7\text{ г}$ ($0,02$ моля) пиперидина прикапывали при перемешивании к реакционной смеси. Затем повышали температуру до $110\text{ }^\circ\text{C}$, т. е. до температуры кипения реакционной смеси и выдерживали в течение 4 ч . Прохождение и окончание синтеза контролиро-

вали с помощью тонкослойной хроматографии, которая обычно используется для определения числа компонентов в смеси и их идентификации [8].

Каплю реакционной смеси с помощью капилляра наносили на пластинку «Silufol». С целью идентификации также наносили на пластинки «Silufol» капли исходных веществ: пиперидина и растворенного в растворителе аддукта. В качестве элюента использовали смесь растворителей гексан и изопропиловый спирт в соотношении 6:1.

После того как растворитель поднимался до верха пластинок, их доставали и проявляли в сосуде, заполненном парами йода. Не вступивший в реакцию пиперидин отгоняли под вакуумом. После отгонки в колбе оставалось вещество, которое представляет собой густую вязкую массу темного цвета, не застывающую на воздухе. Выход — 90%. Поскольку для структурных исследований было необходимо обеспечить высокую чистоту полученного соединения, производили дополнительную очистку соединения **I** методом колоночной хроматографии [9].

Для данной работы была выбрана хроматографическая колонка высотой 300 мм и диаметром 25 мм. В качестве сорбента использовали окись алюминия II-й степени активности по Брокману, которую предварительно просеивали через сито с размером отверстий 0,25 мм и взмучивали в растворителе, выступающим затем в роли элюента. Полученной суспензией окиси алюминия заполняли хроматографическую колонку. После уплотнения окиси алюминия в колонке исследуемую смесь в виде концентрированного раствора элюента наносили на верхний слой сорбента, затем пропускали элюент. В качестве элюента использовали смесь гексана и изопропилового спирта (6:1). Полученный образец представляет густую вязкую массу с кислотным числом 145 мгКОН/г [10]. Расчетное теоретическое кислотное число 176 мгКОН/г. Незначительное снижение кислотного числа происходит за счет свободной карбоксильной группы, участвующей в образовании внутренней соли.

Вещество **I** хорошо растворимо в полярных органических растворителях, не растворимо в воде. Чистота около 98% и строение продукта **I** подтверждались данными элементного анализа, ИК, ЯМР спектроскопии. Запись спектров ЯМР ^1H и ^{13}C осуществляли на спектрометре BS-567 А с рабочей частотой 100 и 25 МГц соответственно. В качестве растворителя использовали дейтерохлороформ, внутренний стандарт ТМС. ИК спектры синтезированных соединений записывали на спектрофотометре «Specord JR-75» в таблетках с КВг. По данным элементного анализа для соединения **I** найдено, %: С-70,63; Н-8,65; N-4,01. Вычислено, %: С-71,47; Н-9,09; N-4,38.

В ИК спектре соединения **I** присутствует интенсивная полоса поглощения в области 1640 см^{-1} , которая соответствует валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ связи, характерной для замещенных амидов. Полоса поглощения в области 1720 см^{-1} обуславливает валентные колебания карбонильной группы, которая принадлежит карбоксильной группе. Широкая полоса в области 3400 см^{-1} соответствует валентным колебаниям ОН-группы.

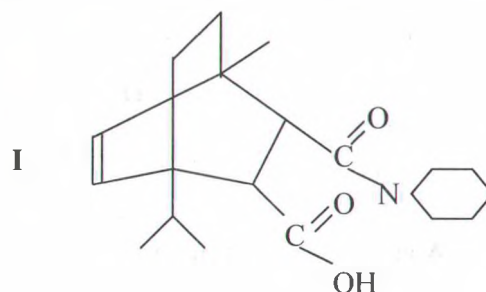
Спектр ЯМР ^1H **I** содержит характеристичные сигналы аналогичные сигналам в спектре исходного аддукта, что указывает на неизменность в ходе реакции фрагментов аддукта содержащих атомы водорода. В спектре ЯМР ^{13}C наиболее интересно отметить присутствие сигналов $\delta = 164,6$ и $\delta = 175,0$ м. д., соответствующих атому углерода связанному с атомом азота пиперидина и углероду входящему в карбоксильную группу соответственно. Данные элементного анализа, а также ИК, ЯМР спектры подтверждают следующую структуру **I**.

Аналогичным образом был синтезирован N-морфолинмоноамид терпеномалеинового аддукта α -терпинена (**II**).

После завершения реакции отгоняли растворитель и не вступивший в реакцию морфолин под вакуумом. После отгонки был получен продукт, представляющий собой густую вязкую массу темного цвета. Выход: 87%.

Очистку **II** осуществляли методом адсорбционной хроматографии на колонке с окисью алюминия по методике, описанной выше. После очистки был получен продукт **II** с кислотным числом 160 мгКОН/г. Выход: 65%. Вещество хорошо растворимо в полярных растворителях. Образец соединения **II** исследовали на элементный состав. Найдено, %: С-66,83; Н-8,16; N-3,98. Вычислено, %: С-67,98; Н-8,41; N-4,36.

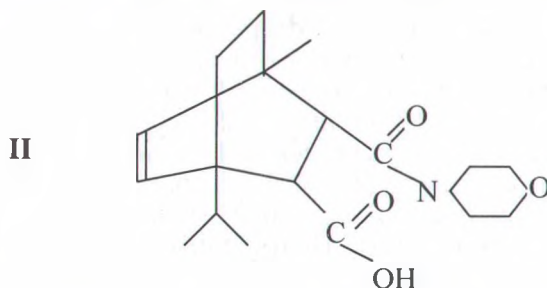
В ИК спектре полученного соединения имеется интенсивная полоса поглощения в области 1640 см^{-1} , характерная для замещенных амидов кислот, так называемая «амидная» полоса, обуславливающая валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ группы в амидах.



Вторая полоса поглощения в области 1730 см^{-1} характеризует валентные колебания связи $\text{C}=\text{O}$, которая входит в состав карбоксильной группы COOH . Полосы поглощения в областях 2860 и 2960 см^{-1} характеризуют валентные колебания связи $\text{C}-\text{H}$ в циклических углеводородах, которые присущи морфолину, а также терпеновым углеводородам. Широкая полоса в области 3400 см^{-1} соответствует валентным колебаниям OH группы.

В спектре ЯМР ^1H II содержатся характеристичные сигналы аналогичные сигналам в спектре исходного аддукта. В спектре ЯМР ^{13}C присутствуют сигналы $\delta = 164,6$ и $\delta = 175,0$ м. д., соответствующие атому углерода, связанному с атомом азота, морфолина и углероду, входящему в карбоксильную группу соответственно.

Таким образом, проведенные исследования подтверждают предположение о том, что полученное нами новое соединение II соответствует формуле:



По описанной выше методике был получен N, N-диэтилмоноамид терпеномалеинового аддукта α -терпинена (III).

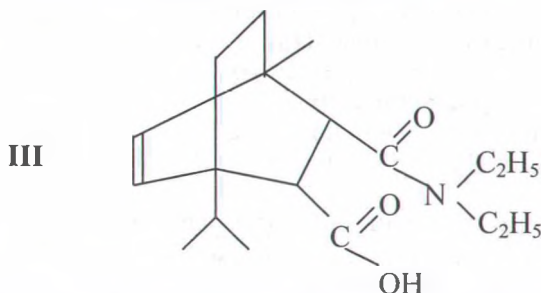
После проведения синтеза, кроме жидких продуктов реакции, было обнаружено твердое белое кристаллическое вещество. Жидкие продукты реакции отфильтровали. Затем отогнали растворитель и остатки диэтиламина под вакуумом. После отгонки в колбе оставалась густая коричневая масса темного цвета, не застывающая на воздухе. Очистку полученного соединения проводили как и в предыдущих случаях с помощью адсорбционной хроматографии на колонке с окисью алюминия. После очистки был получен продукт с кислотным числом 165 мгКОН/г , хорошо растворимый в органических полярных растворителях. Выход 50% от теоретического. По данным элементного анализа для соединения III найдено, %: C-69,58; H-9,75; N-4,55. Вычислено, %: C-70,35; H-9,44; N-4,56.

В ИК спектре исследуемого соединения, как и в предыдущих случаях, присутствует полоса поглощения в области 1630 см^{-1} , характерная для валентных колебаний группы $\text{C}=\text{O}$ в замещенных амидах, а также полоса поглощения в области 1730 см^{-1} — для валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ группы, входящей в состав карбоксильной группы.

Полосы поглощения в областях 2870 , 2930 и 2960 см^{-1} характерны для валентных колебаний $-\text{C}-\text{H}$ связи в терпеновом углеводородном кольце. Широкая полоса в области 3400 см^{-1} соответствует валентным колебаниям OH -группы.

Спектр ЯМР ^1H III содержит сигналы аналогичные наблюдаемым в спектре исходного аддукта. В спектре ЯМР ^{13}C присутствуют сигналы $\delta = 164,6$ и $\delta = 175,0$ м. д., соответствующие атому углерода, связанному с атомом азота, диэтиламина и углероду, входящему в карбоксильную группу соответственно.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что полученное соединение III соответствует предполагаемой формуле:



Аналогично был получен N, N-диэтанолмоноамид терпеномалеинового аддукта α -терпинена (IV).

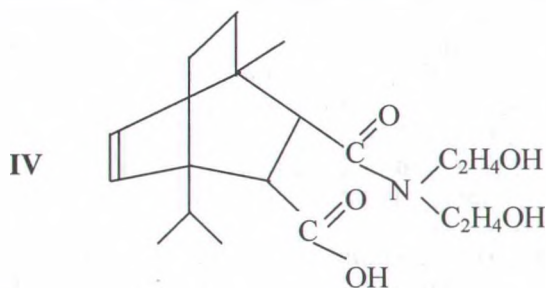
Очистку полученного соединения проводили с помощью адсорбционной хроматографии на колонке с окисью алюминия. После очистки был получен продукт с кислотным числом 170 мгКОН/г, хорошо растворимый в органических полярных растворителях. Выход — 54% от теоретического. По данным элементного анализа для соединения IV найдено, %: С-63,72; Н-8,55; N-4,13. Вычислено, %: С-64,09; Н-8,93; N-4,52.

В ИК спектре исследуемого соединения, как и в предыдущих случаях, присутствует полоса поглощения в области 1630 см^{-1} , характерная для валентных колебаний группы С=О в замещенных амидах, а также полоса поглощения в области 1730 см^{-1} — для валентных колебаний С=О группы, входящей в состав карбоксильной группы.

Полосы поглощения в областях 2870 , 2930 и 2960 см^{-1} характерны для валентных колебаний —С—Н связи в терпеновом углеводородном кольце. Широкая полоса в области 3400 см^{-1} соответствует валентным колебаниям ОН-группы.

Спектр ЯМР ^1H IV содержит определенные сигналы аналогичные сигналам в спектре исходного аддукта. В спектре ЯМР ^{13}C присутствуют сигналы $\delta = 164,6$ и $\delta = 175,0$ м. д., соответствующие атому углерода, связанному с атомом азота, диэтанолamina, и углероду, входящему в карбоксильную группу соответственно.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что полученное соединение IV соответствует предполагаемой формуле:



Проведение синтеза соединений I, II, III и IV предпочтительнее проводить в среде диоксана чем диметилформаида, так как последний может частично участвовать в реакции с аддуктом, что в конечном итоге приводит к загрязнению продукта.

Испытания биологической активности соединений I, II, III и IV проводили по стандартной методике [11]. Все синтезированные соединения проявляли биологическую активность и обладают фунгицидным действием в отношении дереворазрушающих грибов *Pleurotus ostreatus* и *Coniophora cerebella*.

Таким образом, были синтезированы новые биологически активные химические соединения на основе терпеномалеинового аддукта α -терпинена, которые могут использоваться в защитных составах для древесины.

Литература

1. Черных В. П., Зилинковский Б. С. Азотсодержащие органические соединения. Киев: Наукова думка, 1989. С. 80.
2. Бюлер К., Пирсон Д. Органические синтезы. Часть II. М.: Мир, 1973. С. 389—390.
3. Ламоткин А. И., Проневич А. Н., Турук Г. С. и др. // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1990. № 1. С. 27—28.
4. Ламоткин А. И., Проневич А. Н., Шляшинский Р. Г. и др. // Химия и использование экстрактивных веществ дерева: Тез. докл. III Всесоюз. науч.-техн. конф. Горький, 1990. С. 21—22.
5. Ламоткин А. И., Проневич А. Н. // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1989. № 6. С. 22—23.
6. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1991. С. 160—192.
7. Горьев М., Плива Н. Методы исследования эфирных масел. Алма-Ата: Изв. АН Казахской ССР, 1962. С. 52—97.
8. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография М.: Мир, 1981. Т. I. С. 64—195.
9. Днепроvский А. С., Темникова Т. И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1991. С. 227—245.
10. ГОСТ 17823.1-72. Продукты лесохимические. Методы определения кислотного числа.
11. ГОСТ 16712-95. Средства защиты для древесины. Методы испытания токсичности.

LAMOTKIN S. A., CHERNYSHOVA T. V., LAMOTKIN A. I.

OBTAINING AND PROPERTIES OF AMIDES OF TERPENE-MALEIC ADDUCT

Summary

Amides of terpene-maleic adduct of α -terpinen have been synthesized. Structure of obtained compounds has been proved at using various physical and chemical methods. Obtained compounds have biological activity and posses a neutralization action to tree-destroyed mushrooms *Pleurotus ostreatus* and *coniophora cerebella*.