

UOT 547.484.34,547.494

## N,N-OKSİDİMETİLEN VƏ METİLENBİSALKİLKSANTOGENATOASETAMİDLƏRİN ALINMASI ÜSULLARI

**İ.B.Набиева**

*Azərbaycan Memarlıq və İnşaat Universiteti*

*Email:irada70@yahoo.com*

*Açar sözlər: Xlorasetamid, formaldehid, N,N-oksidi metilen-bisxlorasetamid, N,N'- oksidimetilenbisalkilksantogenatoasetamid*

**Xülasə.** Xlorasetamidin formaldehidlə qarşılıqlı təsirindən başlanğıc maddələrin – hidrosimetil, oksidimetilenbis, N-metilenbisxlorasetamidlərin alınma üsulu işlənilib hazırlanmışdır. Reaksiyanın gedişinə təsir edən faktorlar müəyyən edilərək tədqiq edilmişdir. Alınan birləşmələrdən istifadə etməklə ksantogen turşularının yeni törəmələri sintez edilmişdir. Kükürlü və azotlu birləşmələrin müqayisəli təhlili aparılmışdır. Nəticədə məlum olmuşdur ki, kükürlü birləşmələr üçün yağların yağlayıcılıq və antikorroziya xassələrini, azotlu birləşmələr üçün isə yağların oksidləşməyə qarşı xassələrinin yaxşılaşdırılması xarakterik hesab olunur.

### Giriş

Texniki tərəqqi maşın və mexanizmlərin iş parametrlərinin sərtləşməsi, onların etibarlı, uzun müddətli və qənaətli işi təmin edə bilməsi tələbləri ilə bağlıdır ki, bu da öz növbəsində onlarda istifadə olunan sürtkü yağlarının iş şəraitinin ağırlaşmasına və bu yağların keyfiyyətinə verilən tələblərin artırılmasına səbəb olur. Yeni tələblərə cavab verən daha effektiv sürtkü yağlarının yaradılmasında yeni tip aşqarların sintezi, onların funksional təsiri ilə kimyəvi quruluşu arasında asılılığın öyrənilməsi mühüm nəzəri və praktiki əhəmiyyətə malikdir. Aşqar kimi tədqiq edilən kükürlü və azotlu birləşmələrin müqayisəli təhlili göstərir ki, kükürlü birləşmələr üçün yağların yağlayıcılıq və antikorroziya xassələrini, azotlu birləşmələr üçün isə oksidləşməyə qarşı xassələrini yaxşılaşdırmaq daha çox səciyyəvidir. Yağlarda pis həll olması səbəbli amidlər və eləcə də molekulunda amid qrupu olan kükürlü birləşmələr aşqar kimi praktiki olaraq tədqiq edilməmişdir. Odur ki, molekulunda N-əvəzli amid qrupu olan tiokarbonat turşuları törəmələrinin məqsədyönlü sintezi, çoxfunksiyalı aşqar kimi tədqiqi, kimyəvi quruluşları ilə funksional xassələri arasında asılılığın öyrənilməsi yeni tip aşqarların və təsirli sürtkü kompozisiyalarının yaradılması istiqamətində aparılması aktual olan tədqiqat işidir.

### Tədqiqatın məqsədi

Neft-kimyası sintezi sahəsində aparılan tədqiqatlar göstərir ki, molekulda kükürd, azot elementləri və eləcə də müxtəlif funksional qrupları olan yeni maddələrin tədqiqi yağların tərkibində həm yağlayıcılıq xassələrini yaxşılaşdırmaq üçün həm də biosid aşqarları kimi istifadə oluna bilər [1-3]. Buna görə də, kükürd- və azot tərkibli yeni maddələrin sintezi böyük maraq doğurur. Məqalədə hidrosimetilxlorasetamidlərin alınma üsulunun işlənilib hazırlanmasından və onların ksantogenatlarla birləşməsi haqqında məlumat verilir.

### Məsələnin həll üsulları

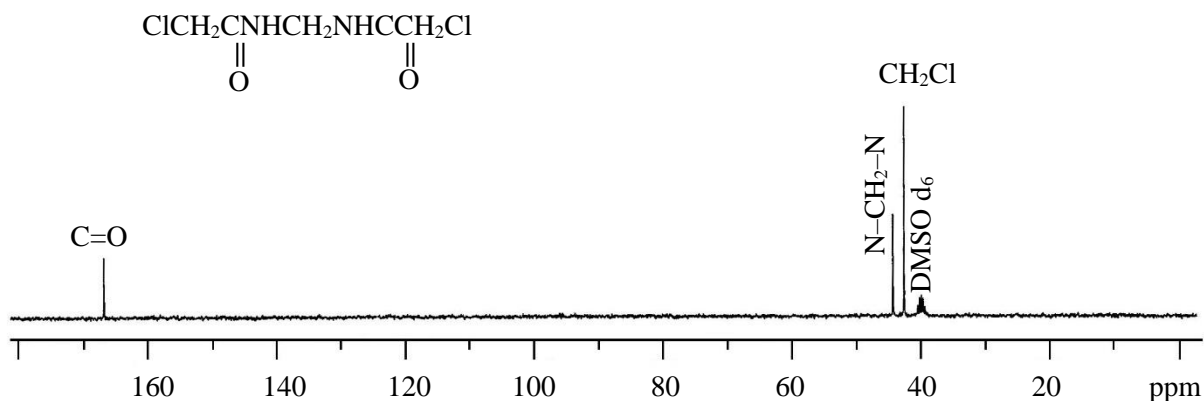
Aparılan ilk tədqiqatlardan məlum olur ki, xlorasetamidin formaldehidlə qarşılıqlı təsirindən, seçilmiş şəraitindən asılı olaraq təmiz yaxud da qarışıq halda üç müxtəlif: hidrosimetil, oksidimetilenbis, N-metilenbisxlorasetamidlər – başlanğıc məhsullar alınır, onların tərkibi götürülmüş maddələrin mol nisbətindən, katalizatorun istifadə edilib-edilməməsi və xarakteri, temperatur və reaksiya müddətindən asılıdır [4].

Kondensləşmə reaksiyasının ilkin məhsulu olan N-metilolxlorasetamid kimyəvi təmiz halda və yüksək çıxımla almaq üçün reaksiya zəif qələvi mühitdə aparılmalıdır.

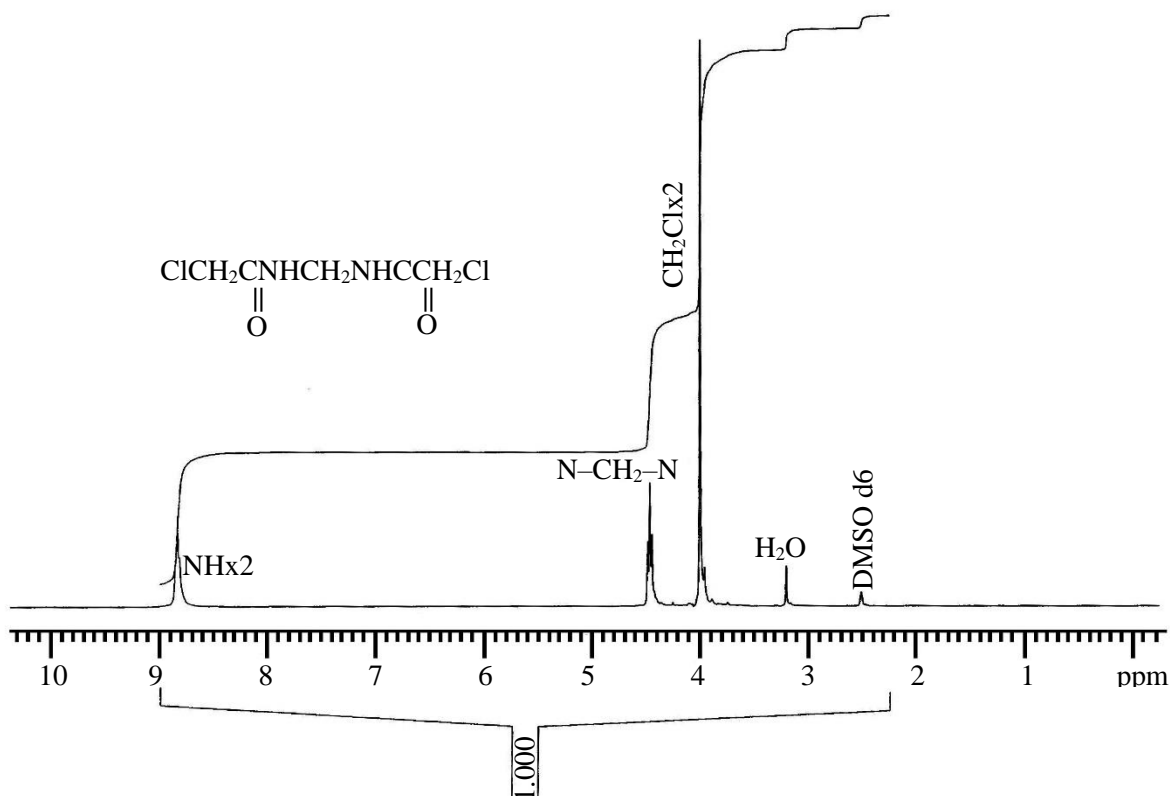
Maddənin təmizliyi  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopiyaya ilə maddənin quruluşu araşdırılmış və təsdiq edilmişdir. N-Metilolxlorasetamidin molekulun üç karbon atomunun siqnalları ardıcıl olaraq aşağıdakı sahələrdə fərqli intensivliyi olan xəttlər şəklində müşahidə olunur.

$\delta_c=42.5$  m.h. ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ),  $63.5$  m.h. ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ) və  $166.7$  m.h. ( $\text{C=O}$ ).

( a )

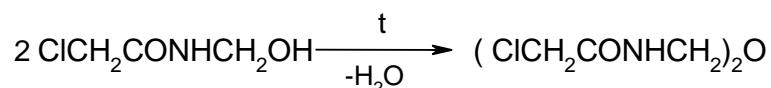


( b )

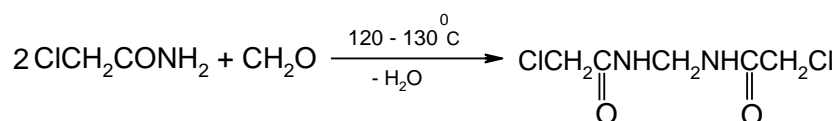


Şəkil. N,N'- Metilenbisxlorasetamidin dimetilsulfoksid  $\text{D}_6$  məhlulunda  $^1\text{H}$  (a) və  $^{13}\text{C}$  (b) NMR spektrləri

Bu reaksiyanın daha geniş tədqiqatların nəticəsində, o cümlədən temperaturunun fəallaşdırıcı təsirinin öyrənilməsi göstərir ki, yüksək temperatur şəraitində alınan N-metiloxlorasetamidin molekulu ikinci belə bir molekulla kondensləşərək N,N'-oksidimetilenbisxlorasetamidi əmələ gətirir.



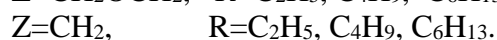
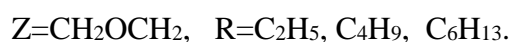
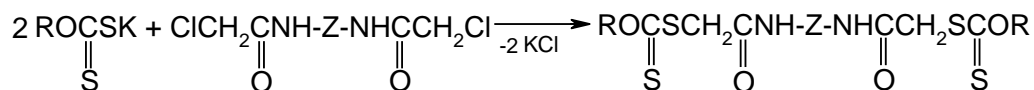
Beləliklə, ekvimolyar nisbətində götürülmüş xlorasetamidi və paraformu 105-100°C-də əridib və 2 saat qarışdırdıqda miqdarı çıxımla N,N'-oksidimetilen-bisxlorasetamidi almaq olar. Eyni zamanda daha yüksək temperaturunda aparılan bu reaksiya (120-130°C) metilenbisxlorasetamidin alınmasına gətirib çıxarır.



Bu halda güman etmək olar ki, əvvəlcə formaldehid xlorasetamidə birləşərək N-metiloxlorasetamidi, sonuncu isə öz növbəsində ikinci xlorasetamid molekulu ilə kondensləşərək N,N'-metilenbisxlorasetamidi əmələ gətirir.

N-əvəzli xlorasetamidləri almaqda məqsəd onların tiokarbonat turşularının duzları ilə reaksiyanı aparmaqla molekulda həm tiokarbonat, həm də amid qrupları olan yeni maddələrin sintezi olmuşdur, o cümlədən də N,N'-oksidimetilen-, və N,N'-metilenbisalkilsantogenatoasetamidlərin alınması [5-6].

Molekulunda iki ksantogenatoasetamid qrupunu birləşdirən maddələr 2:1 mol nisbətində götürülmüş kalium alkilsantogenatlar və müvafiq bisxlorasetamidlərin reaksiyasından alınmışdır.

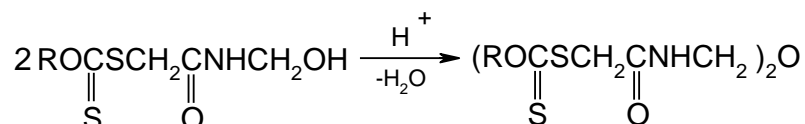


Reaksiya su deyil, dimetilformamid məhlulunda aparılmışdır. Bunu belə izah etmək olar: ərimə temperaturu yüksək olan metilen- və oksidimetilen-bisxlorasetamidlər suda pis həll olduqlarından reaksiya zamanı onların suda qatıldığı çox az olur, bu isə reaksiya müddətinin çox uzanmasına səbəb olur. Dimetilformamid reaksiyanın bütün komponentləri üçün uyğun gələn həlledici olduğundan ondan istifadə etmək daha münasib olmuşdur. Bu maddələrin alternativ üsullarda alınması sintetik imkanların genişləndirilməsi baxımından da maraqlıdır.

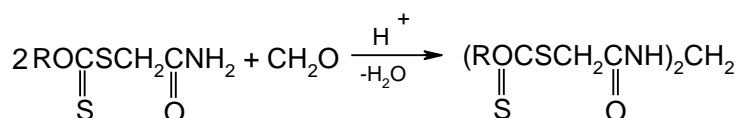
N,N'-metilen bisxlorasetamidin dimetilsulfoksid D6 məhlulunda  $^{13}\text{C}$  NMR spektri tədqiq edilmişdir. NMR<sup>1</sup>H, δ, m.h.: 4c (4H, 2CH<sub>2</sub>Cl), 4.44t (2H, NCH<sub>2</sub>N), 8,82t (2H, 2NH). NMR<sup>13</sup>C, δc, m.h.: 42.45 (CH<sub>2</sub>Cl), 44.34 (NCH<sub>2</sub>N), 166.7 (C=O).

Odur ki, bisxlorasetamidlərin alınması üçün işlənib hazırlanmış üsullar bisksantogenatoasetamidlərin də alınması üçün tətbiq edilmişdir.

N,N'-oksidimetilenbisalkilsantogenatoasetamidlər O-alkil-S-(N-metilolkar-bamoil) metilksantogenatların zəif turş mühitində (PH=5-6) öz-özü ilə kondensləşməsi nəticəsində alınmışdır.



N,N'-Metilenbisalkilksantogenatoasetamidlər 0,3:0,16 mol nisbətində götürülən O-alkil-S-karbamoilmetilksantogenatoamidlər və paraformaldehidin turşu katalizatoru (qatı xlorid yaxud sulfad turşusu) iştirakı ilə kondensləşməsindən alınmışdır.



**Təcrübi hiccə: N,N' –Oksidimetilenbisxlorasetamid. Üsul A.** Mexaniki qarışdırıcısı olan kolbada 28,05 q (0,3 mol) xlorasetamid və 9 q (0,3 mol) paraform qarışığı əriyənədək yağ hamamında qızdırılır (110°C-dək əriməzsə üzərinə 1 ml-ə qədər su əlavə edilir) və 105-110°C-də 1 saat qarışdırılır. Soyuduqda bərkliyən 34 q (98,6 %) maddə xam N,N – oksidimetilenbisxlorasetamiddən ibarətdir. İzopropil spirtindən kristallaşdırılan təmiz N,N'-oksidimetilenbisxlorasetamid 90°C-də əriyir. Tapılmışdır, %: N-11,95; Cl-30,66. C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Hesablanmışdır, %: N-12,17, Cl-30,83.

**Üsul B.** Din-Stark su tutucusu ilə təmin edilmiş qurğuda 24,7 q (0,2 mol) N-metiloxlorasetamid və 70 ml benzol qarışığı üzərinə zəif turş mühit əldə edilənədək (2-3 damcı) qatı sulfat turşusu əlavə edilir və kolbanın içindəkilər 1 saat 60-70°C-də qarışdırılır, sonra isə reaksiyadan alınan su mühitdən uzaqlaşdırılır. Benzol qovulduqdan və 1 saat vakuüm altda saxlandıqdan sonra alınan xam məhsulun miqdarı 22 q (96%) təşkil edir. İzopropil spirtindən kristallaşdırılan maddə A üsulu ilə alınan N,N'-oksidimetilenxlorasetamidlə eyni göstəricilərə malikdir.

**N,N'-Metilenbisxlorasetamid. Üsul A.** Yumrudib kolbada 18,7 q (0,2 mol) xlorasetamid və 3 q (0,1 mol) paraform qarışığı əriyib mayeləşənədək yağ hamamında qızdırılır, sonra isə 1,5 saat 120-130°C-də qarışdırılır. Soyuduqda bərkliyən reaksiya məhsulu etil, yaxud izopropil spirtindən kristallaşdırılır. Təmiz N,N'-metilenbisxlorasetamidin çıxımı 17 q (85%), ər.t. 175°C təşkil edir. Tapılmışdır, %: N-13,87; Cl-35,14. C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Hesablanmışdır, %: N-14,01; Cl-35,45.

**Üsul B.** Üçboğazlı kolbada 23 q (0,1 mol) oksidimetilenbisxlorasetamid və 30 ml izopropil spirtinin qarışığı üzərinə pH-ın ≤ 2 qiymətini əldə edənədək qatı sulfat turşusu (1-2 ml) əlavə edilir və 70-80°C-də 2 saat qarışdırılır. Soyudulmuş reaksiya məhsulu Büxner qıfından süzülür. Qıfda qalan kristallar distillə suyu, 2%-li natrium hidrokarbonat məhlulu və yenə distillə suyu ilə neytral reaksiyaya qədər yuyulur. Xam halda çəkisi 18 q (90%) olan maddəni etil spirtindən kristallaşdırdıqda A üsulu ilə alınmış N,N'-metilenbisxlorasetamidin eyni olan kristallar alınır.

**N,N'-Oksidimetilenbisalkilksantogenatoasetamid. Üsul A.** Ümumi metodika. 2:1 mol nisbətində götürülən kalium alkilksantogenat və oksidimeti-

lenbisxlorasetamid qarışığı alkilksantogenatın iki misli miqdarında götürülmüş dimetilformamid məhlulunda 3 saat qaynar su hamamı ilə qızdırılaraq qarışdırılır. Sonra reaksiya qarışığı su ilə durulaşdırılır, ayrılmış kristallar Büxner qıfında su ilə yuyulur və vakuüm eksikatora qurudulur. Cədvəldə etil- yaxud izopropil spirtindən kristallaşdırılmış N,N'-oksidimetilenbisalkilksantogenatoasetamidlərin çıxımı və fiziki-kimyəvi göstəriciləri verilmişdir.

**Üsul B.** Bu üsul O-alkil-S-(N-metilolkarbamoil)metilksantogenatı N,N'-oksidimetilenbisxlorasetamidin alınmasının B üsulu şəraitində öz-özü ilə kondensləşdirməkdən ibarətdir. Maddələrin bu üsulla çıxımı cədvəldə verilmişdir. Hər iki üsulla alınan maddələr bir-birinin eynidir.

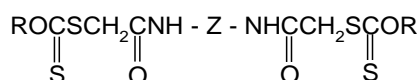
**N,N'-Metilenbisalkilksantogenatoasetamid. Üsul A.** Ümumi metodika. 2:1 mol nisbətində götürülən kalium alkilksantogenat və metilenbisxlorasetamid N,N'-oksidimetilenbisalkilksantogenatoasetamidlərin alınmasının yuxarıda təsvir edilən A üsulu şəraitində qarşılıqlı təsirə məruz qoyulur və reaksiya qarışığı həmin qayda üzrə işlənir. Alınmış birləşmələrin çıxımı və fiziki-kimyəvi göstəriciləri cədvəldə verilmişdir.

**Üsul B.** Ümumi metodika. 0,3:0,16 mol nisbətində götürülən O-alkil-S-karbamoilmetilksantogenat və paraformaldehid 50-60 ml toluol məhlulunda 1 saat qaynar su hamamında qarışdırılır. Sonra üzərinə 1,5-2,0 ml qatı xlorid turşusu əlavə edilərək qarışdırma 80-90°C-də 3-4 saat

davam etdirilir. Üzvi təbəqə ardıcıl olaraq su, 2%-li natrium hidrokarbonat və su ilə neytral reaksiyadək yuyulur, həlledici qovulduqdan sonra vakuumda qurudulur. Alınmış maddələrin çıxımı cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl

N,N-oksdimetilen- və metilenbisalkilksantogenoasetamidlərin çıxımı  
və fiziki-kimyəvi göstəriciləri



№	Z	R	Çıxım, %		Ərimə temperaturu, °C	Tapılmışdır, %		Formulu	Hesablanmış, %	
			A üsulu ilə	B üsulu ilə		N	S		N	S
1.	CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	90	92	154	6.72	31.73	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	6.99	32.02
2.	CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	92	92	142	5.88	28.13	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	6.13	28.08
3.	CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	93	92	85	4.56	21.55	C <sub>26</sub> H <sub>48</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	4.69	21.49
4.	CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	90	92	161	7.34	34.38	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	7.56	34.61
5.	CH <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	92	93	149	6.43	29.76	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	6.57	30.06
6.	CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	93	94	98	5.54	26.45	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	5.80	26.57

### Alınan nəticənin tətbiqi

Alınan maddələr quruluşu fiziki-kimyəvi xassələrinin təyini və NMR spektrlərinin təhlili ilə təsdiq olunmuşdur.

Sintez edilmiş yeni birləşmələr, yağlarda həll olma qabiliyyətinə və kimyəvi quruluşlarına uyğun olaraq, yeyilmə, siyirməyə, korroziya və oksidləşməyə qarşı, habelə bakteriya və göbələklərə qarşı aşqar kimi tədqiq edilmişlər.

### Nəticə

Xlorasetamid və N-əvəzli xlorasetamidlərin ksantogen və tritiokarbonat turşularının duzları ilə qarşılıqlı təsirdən molekulunda tiokarbonat və amid qrupları olan yeni çoxfunksiyalı birləşmə sintez edilmişdir. S-karbamoilmetilksantogenatları formaldehid və spirtlərlə kondensləşdirməklə reaksiyanın hüdudları daha da genişlənməmiş və bununla da C-(N-alkoksümetilkarbamoil) metilksantogenatların alınmasının alternativ üsulu işlənib hazırlanmışdır. Alternativ üsullarla alınmış maddələrin həm spektral, həm də ənənəvi analiz üsulu ilə tədqiqi nəticələri onların kimyəvi quruluşunu birmənalı təsdiq edir.

Sintez edilmiş maddələrin mineral yağlar tərkibində yeyilmə və siyirməyə qarşı aşqar kimi tədqiqi ksantogen və tritokarbonat turşuları efiirlərinin molekuluna N-əvəzi karbamoil qrupu daxil etməklə onlara xas olan yağlayıcılıq xassələrini daha da yüksəltməyin mümkün olduğunu göstərir. Sınaq nəticələri eyni zamanda yeni maddələrin yağlayıcılıq təsirinə onların kimyəvi quruluşundan, habelə mineral yağın özlülüyündən və aşqarın qatılığından asılı olduğunu göstərir. Belə ki, kükürd atomlarının sayının ardıcıl olaraq artması, molekuldakı oksigen atomunu əvəz edən kükürd atomunun

tiokarbonil qrupuna daxil deyil, karbamoil qrupuna qoşulması, maddənin yağda həll olmasını saxlamaqla alkil radikalının qısaltılması aşqarın yağlayıcılıq xassələrinin yüksəlməsinə səbəb olur.

### ƏDƏBİYYAT

1. Препаративная органическая химия. Перевод с польского Шпанова В.В. и Володиной В.С под ред. докт.хим.наук Вульфсона Н.С. М.-Л.: 1964, с.396-399.
2. Синтезы органических препаратов. Сб. I. Перевод с английского под ред. академика Казанского Б.А. М.: Ин. лит., 1949, с. 476.
3. Заявка 2415194 Великобритания. МПК<sup>7</sup> C 07 с 231/02. Способ получения амидов жирных кислот. Malaysian Palm Oil Board. Hoon Seng Soi, Ahmad Salmiah, Hassan Hazimah Abu. № 0126052.7. Заявл.26.11.2004. Опубл. 21.12.2005. НПК C2C. Англ.; РЖХим. 2006, №23, 19Н.75П.
4. N.P.Mustafayev, İ.B.Nasıyeva, N.N.Novotorjina. Azərbaycan Respublikası, Patent № İ 20030106, 30.05.2003. S-(N-asetilkarbamoil ) metil-O-butilksantogenat sintetiki efir yağları üçün siyirmə aşqarı kimi.
5. N.N.Novotorjina, İ.B.Nasıyeva, B.İ.Musayeva, M.R.Səfərova. 2,2- dimetil -4- metil- oksimetil – 1,3- dioksolan -4- karbomoilmetil butilksantogenatın sintezi və siyirməyə qarşı aşqar kimi sintetiki və yarımsintetik yağda tədqiqi. V. Uluslararası battalgazi bilimsel çalışmalar kongresi. 18-20 aralık 2020, Malatya, Türkiyə, səh. 124-125
6. Мустафаев Н.П., Новоторжина Н.Н, Сафарова М.Р., Гахраманова Г.А., Мусаева Б. И., И.Б.Гаджиева, Мусаева М. И., Исмаилов И.П. Серо-, азот-, фосфорсодержащие соединения как противозадирные и биоцидные присадки к смазочным маслам. Нефтепереработка и нефтехимия, журнал № 5, Москва, 2022, стр. 41-45

### WAYS OF GETTING N, N- OXIDIMETILEN AND METILENBISALKILKSANTOGENATOASETAMID

I.B.Hajieva

Azerbaijan University of Architecture and Construction

Email: irada70@yahoo.com

**Abstract.** As a result of interaction of chlorasetamid with formaldehyd, the way of getting of preliminary products, such as, hydroximetil, - oxidimetilenbis, -N- metilenbischlorasetamid were already found out. The factors, influencing the reaction process were defined and investigated. Using the achieved combinations, the new derivatives of acids were synthesized.

The comparative analysis of sulfurcontaining and nitrogen – containing combination were made. It was found out that, sulfur-containing combinations make the lubricating and anti-corrosive oils better, but nitrogen-containing combinations make anti-acid characters of oils better.

**Keywords:** chlorasetamid, formaldehyd, N, N – Oxidimetilenbischlorasetamid, N,N'- Oxidimetilenbisalkilksantogenatoasetamid.

### СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ N,N – ОКСИДИМЕТИЛЕН И МЕТИЛЕНБИСАЛКИЛКСАНТОГЕНАТОАЦЕТАМИДА

И.Б.Гаджиева

Азербайджанский архитектурно-строительный университет

Email: irada70@yahoo.com

**Резюме.** В результате взаимодействия хлорацетамида с формальдегидом, способ получения начальных продуктов, такие как – гидроксиметил, - оксидиметиленис, - N- метиленисхлорацетамид разработано. Факторы, действующие на процесс реакции были определены и исследованы. Используя полученные соединения, были синтезированы новые производные ксантогенных кислот.

Был проведен сравнительный анализ серосодержащих и азотсодержащих соединений. Выявлено, что серосодержащие соединения улучшают смазочные и антикоррозионные свойства масел, а азотсодержащие соединения улучшают противокислительные свойства масел.

**Ключевые слова:** хлорацетамид, формальдегид, N, N- Оксидиметиленисхлорацетамид, N, N'- Оксидиметиленисалькилксантогенатоцетамид.