

Н. Р. Бабаев (к.х.н., докторант), О. А. Садыгов (д.х.н., гл.н.с.),
Х. М. Алимарданов (д.х.н., проф., зав.лаб.)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БАКТЕРИЦИДНЫХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ТИОПРОИЗВОДНЫХ АМИНОТРИЦИКЛОДЕКАНОЛОВ В МОТОРНЫХ МАСЛАХ

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики,
лаборатория алициклических соединений
Республика Азербайджан, AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: nijat79@mail.ru

N. R. Babaev, O. A. Sadigov, Kh. M. Alimardanov

SYNTHESIS AND STUDY OF BACTERICIDAL PROPERTIES OF SOME THIOPRICTICYCLODECANOLS THIODERIVATIVES IN MOTOR OILS

*Y. H. Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education
30, Prospekt Khodzhalı Str., AZ1025, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: nijat79@mail.ru*

Синтезированы N-замещенные аминоспирты с трициклическими мостиковыми фрагментами и их алкилтиосодержащие производные путем окислительной функционализации дициклопентена смесью $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HBr}$ (8–10 %-ный водный раствор) и аминолитиза образующихся гидроксидбромидов морфолином или пиперидином. Установлено, что направление превращения бромгидринов и выход аминоспиртов – смеси изомеров 2(6)-морфолинил- или пиперидинил-октагидро-1Н-4,7-метаноинден-3(5)-олов в основном зависит от изменения температуры реакции, значения рН среды и полярности используемых растворителей. С повышением температуры в диапазоне 20–60 °С выходы аминоспиртов увеличиваются. Аминолитиз в присутствии неполярных или слабополярных растворителей практически не протекает, напротив, сильнополярные растворители ($\text{C}_1\text{--C}_3$ спирты) способствуют ускорению реакции. Высокая селективность реакции по аминоспиртам достигается в интервале значения рН 8.2–10.2. С увеличением рН среды выше 10.5 наблюдается повышение скорости дегидробромирования бромтрициклодеканола с образованием соответствующего оксирана. Взаимодействием синтезированных аминоспиртов с пентан-1-тиолом в присутствии безводного хлорида цинка в петролейном эфире получены аминотиоалкилпроизводные трицикло[5.2.1.02,6]децена (гексагидро-1Н-4,7-метаноиндена). Строение аминоспиртов и алкилтиоаминов с трициклическими фрагментами подтверждены методами ГЖХ, ИК-, ЯМР ^1H и ^{13}C , хроматомасс-

N-substituted amino alcohols with tricyclic bridged fragments and their alkylthio-containing derivatives were synthesized by oxidative functionalization of dicyclopentene with a mixture of $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HBr}$ (8–10 % aqueous solution) and aminolysis of the resulting hydroxybromides with morpholine or piperidine. It has been established that the direction of transformation of bromohydrins and the yield of amino alcohols – a mixture of isomers of 2(6)-morpholinyl- or piperidinyl-octahydro-1H-4,7-methanoinden-3(5)-ols mainly depends on changes in the reaction temperature, the pH value of the medium and the polarity of the used solvents. With increasing temperature in the range of 20–60 °C, the yields of amino alcohols increase. Aminolysis in the presence of non-polar or weakly polar solvents practically does not occur; on the contrary, highly polar solvents ($\text{C}_1\text{--C}_3$ alcohols) help accelerate the reaction. High selectivity of the reaction for amino alcohols is achieved in the pH range of 8.2–10.2. As the pH of the medium increases above 10.5, an increase in the rate of dehydrobromination of bromotricyclodecanol is observed with the formation of the corresponding oxirane. By reacting the synthesized amino alcohols with pentane-1-thiol in the presence of anhydrous zinc chloride in petroleum ether, aminothioalkyl derivatives of tricyclo[5.2.1.02,6]decene (hexahydro-1H-4,7-methanoindene) were obtained. The structure of amino alcohols and alkylthioamines with tricyclic fragments was confirmed by methods GLC, IR, ^1H and ^{13}C NMR, gas chromatography-mass spectroscopy.

Дата поступления 16.06.23

спектроскопии. Некоторые из синтезированных соединений – 2(6)-морфолинил- и 2(6)-пиперидинил-октагидро-1Н-4,7-метаноинден-3(5)-ола и их пентилтиопроизводные были протестированы в качестве антимикробных присадок к моторному маслу М-10 и эмульсионной смазочно-охлаждающей жидкости Азерол-5 и показана высокая эффективность этих соединений в качестве антимикробных присадок.

Ключевые слова: антимикробные свойства; бромистоводородная кислота; дициклопентен; морфолин; морфолинилтрициклодеканол; пентан-1-тиол; пероксид водорода; пиперидин; пиперидинилтрициклодеканол; смазочные масла.

Функционализация макро- и полициклических непредельных углеводородов представляет собой одно из важнейших направлений современного нефтехимического синтеза ^{1,2}. В частности, N-, O-, S-содержащие функциональные производные мостиковых циклических углеводородов обладают уникальными свойствами и применяются в качестве синтонов для конструирования синтетических аналогов сложных природных и биологически активных веществ, в том числе, лекарственных препаратов ^{3–5}, парфюмерно-косметических изделий ⁶. N-замещенные производные циклических аминоспиртов и аминотиолов применяются в качестве различных присадок, улучшающих эксплуатационные свойства смазочных масел и смазочно-охлаждающих жидкостей ^{7–9}. В зависимости от состава и структуры эти соединения улучшают противоизносные, противокоррозионные, антиокислительные и прочие полезные свойства смазочных масел ^{10,11}. Однако вышеуказанные соединения в настоящее время в промышленном масштабе не производятся.

Известные методы их синтеза трансформацией эпоксидов, полученных из циклоолефинов, характеризуются низкими выходами целевых продуктов и большим расходом вспомогательных материалов.

В связи с этим поиск и разработка эффективных решений получения полифункциональных производных циклических мостиковых углеводородов, содержащих amino-, гидрокси-, алкилтиогрупп, является актуальной задачей.

Настоящая работа посвящена получению aminoалкилтиолов с циклическими мостиковыми фрагментами через стадии окислительного гидро-

Some of the synthesized compounds – 2(6)-morpholinyl- and 2(6)-piperidinyl-octahydro-1H-4,7-methanoinden-3(5)-ol and their pentylthio derivatives were tested as antimicrobial additives for motor oil M-10 and emulsion cutting fluid Azerol-5 and the high efficiency of these compounds as antimicrobial additives has been shown.

Key words: antimicrobial properties; dicyclopentene; hydrobromic acid; hydrogen peroxide; lubricating oils; morpholine; morpholinyltricyclodecanol; pentane-1-thiol; piperidine; piperidinyltricyclodecanol.

ксибромирования трицикло [5.2.1.0^{2,6}] децена (гексагидрометаноиндена).

Ранее нами были рассмотрены результаты синтеза аминоспиртов с C₆–C₁₂ моно-, ди- и трициклическими фрагментами и их антимикробные свойства в смазочных маслах ^{9, 12–14}.

В продолжение исследований в этом направлении нами разработаны условия получения алкилзамещенных аминотиолов – производных полициклических мостиковых углеводородов.

В качестве исходного сырья был использован дициклопентен, продукт частичного гидрирования димера циклопентадиена (ТУ 38.1021173-88) по ранее разработанной схеме ¹⁵.

Согласно данным ГЖХ, ИК-, ЯМР ¹H спектроскопии, полученный циклоолефин состоит из практически неразделяемой смеси изомеров – экзо- и эндо-3а,4,5,6,7,7а- (1) и экзо- и эндо-2,3,3а,4,7,7а-гексагидро-1Н-4,7-метаноинденов (2).

Ранее нами был осуществлен синтез аминоспиртов мостиковой структуры, в частности, N-замещенных аминобикарбо [2.2.1] гептанолов, через стадии эпоксидирования и дигидроксилирования соответствующих циклоолефинов с последующим аминоллизом образующей смеси ⁹. Максимальные выходы кислородсодержащих производных (70–72.8 %) достигаются при температуре 60–70 °С и продолжительности опыта 6–7 ч. Однако при эпоксидировании изомеров гексагидрометаноиндена наряду с эпокси- и дигидроксипроизводными образуются также значительное количество продукта оксиолигомеризации ^{16,17}.

Более высокая селективность по аминоспиртам с трициклическими мостиковыми структурами достигается через промежуточные стадии

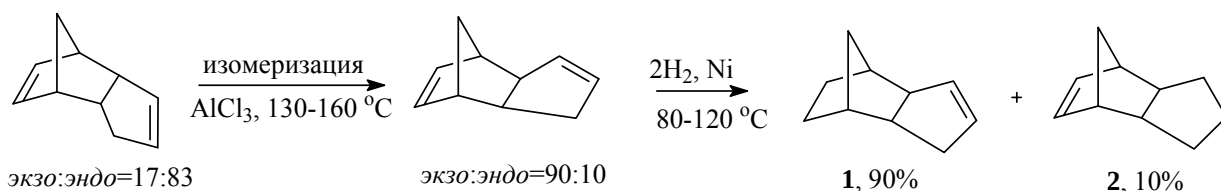


Схема 1

окислительного гидроксигалогенирования соответствующих циклоолефинов. Так, нами установлено, что смесь изомеров (**1** и **2**) в мягких условиях (температура 30–50 °С, продолжительность 6–7 ч) легко вступает в реакцию присоединения с электрофильными интермедиатами, образующимися *in situ* из смеси H₂O₂ и 8–10 %-ных водных растворов HX (X= Br, Cl,) по схеме 2.

При взаимодействии синтезированных 2(6)-галогеноктагидро-1Н-4,7-метаноинден-3(5)-олов с морфолином или пиперидином в присутствии спиртового раствора КОН были получены соответствующие N-замещенные аминоспирты по схеме 3.

Направление превращения галогенгидринов (**3, 4**) и выходы 2(6)-морфолинил- или 2(6)-пиперидинилоктагидро-1Н-4,7-метаноинден-3(5)-олов (**5–8**) существенно зависят от изменения pH среды и полярности используемых растворителей.

Установлено, что повышение температуры в интервале 20–60 °С способствует увеличению выхода аминоспиртов, а также сокращению продолжительности реакции от 9 до 3.5–4.5 ч. Изменение

значения pH и полярности растворителя существенно влияет не только на выход аминоспиртов, но и на возможность протекания самой реакции. Так, например, реакция между бром- или хлоргидрином и аминами в присутствии неполярных или слабополярных растворителей практически не протекает, в то время как сильнополярные растворители (вода, CH₃OH, C₂H₅OH, CH₃–CH(OH)–CH₃) способствуют ускорению реакции. При увеличении pH среды от 8.2 до 10.2 реакция эффективно протекает в диапазоне температуры 40–60 °С. С увеличением pH среды выше 10.5 наблюдается также увеличение скорости дегидробром(хлор)ирования исходных бром(хлор)гидринов в соответствующий оксиран.

На основе синтезированных аминоспиртов взаимодействием их с пентан-1-тиолом в растворе петролейного эфира в присутствии безводного ZnCl₂ получены N, S-содержащие производные 3а,4,5,6,7,7а-гексагидро- и 2,3,3а,4,7,7а-гексагидро-1Н-4,7-метаноинденов по схеме 4.

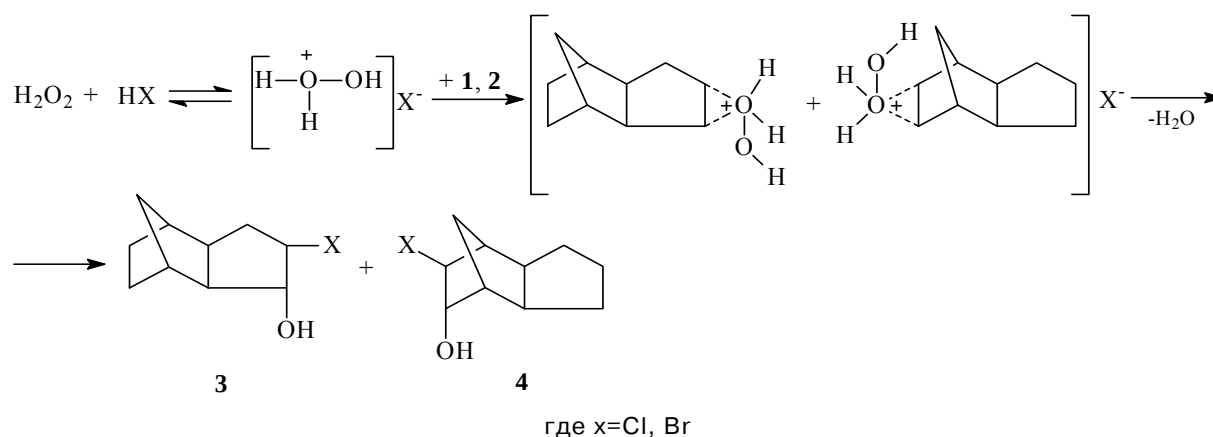


Схема 2

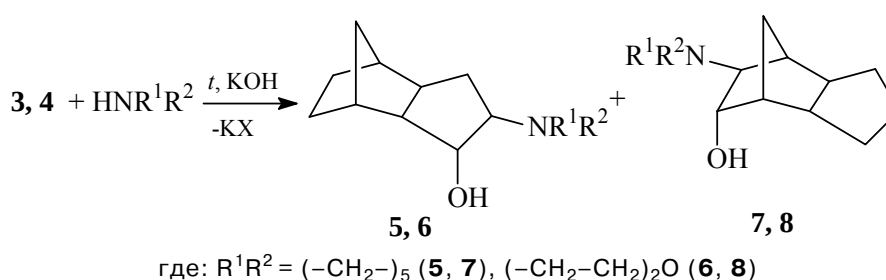


Схема 3

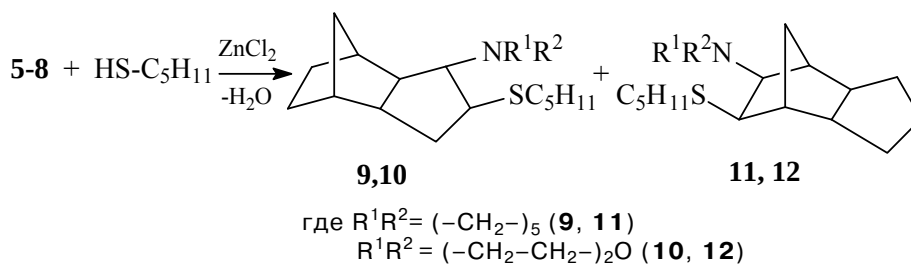


Схема 4

Синтезированные аминокспирты (5–8) и амиотиосоединения (9–12) были протестированы в качестве антимикробных присадок к моторному маслу М-10 и эмульсионной смазочно-охлаждающей жидкости Азерол-5.

Полученные результаты тестирования показывают, что некоторые представители этого класса соединений в количестве 0.25–1.0 % проявляют активные защитные свойства (табл. 1).

Синтезированные соединения (5–12) проявили большую активность в составе смазочно-охлаждающих жидкостей, чем в составе смазочных масел, что, возможно, связано с более высокой их растворимостью.

Экспериментальная часть

В работе использовали пиперидин, морфолин и пентан-1-тиол фирмы «Alfa Aesar» (A. Johnson Maltby Co.), дициклопентадиен (РФ, г. Ангарск, ТУ 38.1021173-88). Чистота димера по данным ГЖХ-анализа – 97.0–99.0 %. ИК-спектры сняты на Фурье спектрометре Alpha в диапазоне 400–4000 см⁻¹ в таблетках KBr. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировались на спектрометре Bruker BioSpin AG при рабочей частоте 300.18 МГц в растворе дейтерированного хлороформа. Хромато-масс-спектры исходного циклоолефина снимали на приборе GC79SOA-MSD 5975C фирмы Agilent Technologies.

Частичное гидрирование дициклопентадиена в соответствующий моноолефин (смесь изомеров экзо, эндо-гексагидрометаноиндена) проводили в проточной системе над стационарным слоем никеля на кизельгуре при 80–120 °С, $\nu=0,5$ ч⁻¹ и мольном соотношении диен : H₂ = 1:2. Синтез со-

ответствующих бром- или хлоргидрина и аминокспиртов осуществлены по ранее разработанной нами методике¹⁴.

Общая методика получения аминокилтрициклодеканов

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, помещали 5.2 г (0.05 моль) пентан-1-тиола, 50 мл петroleйного эфира и 1.0–1.2 г безводного ZnCl₂. К смеси при перемешивании и температуре 45–50 °С добавили 6.0 г (0.025 моль) смеси изомеров 2(6)-морфолинил- или 2(6)-пиперидинилоктагидро-1Н-4,7-метаноинден-3(5)-ола в растворе изопропилового спирта.

Реакционную массу перемешивали 1.5–2 ч при 60–70 °С. Продукт реакции выделяли в виде вязкой массы, которая после отделения от растворителя высушивалась и анализировалась. Строение синтезированных соединений подтверждено ИК-, ЯМР ¹H и ¹³C и спектроскопическими методами.

Антимикробные свойства соединений исследовались в составе смазочного масла М-10 и эмульсионной СОЖ Азерол-5 в количествах 0.25–1.0 %. В качестве тест-культуры были использованы грибные (*Aspergillus niger*, *Candida tropicalis*, *Cladosporium resinal*, *Penicillium chrosegenum*) и бактериальные (*Mycobacterium lacticolium*, *Pseudomonas aeruginosa*) культуры.

Смесь изомеров эндо- и экзо-3а,4,5,6,7,7а-гексагидро- и эндо- и экзо- 2,3,3а4,7,7а-гексагидро-1Н-4,7-метаноиндена (1, 2) (соотношение 90:10) получали из 26.4 г (0.2 моль) 3а,4,7,7а-тетрагидро-1Н-4,7-метаноиндена (1). Выход 25.9 г (96.5%), $T_{\text{кн.}}$ 162–164 °С (101 кПа), d_4^{20} 0.9986, n_D^{20} 1.4988. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1630-1670, 3050-

Таблица 1

Антимикробные свойства некоторых синтезированных О-, N-, S-производных трициклических углеводов

Соединения	Конц-я, %	Диаметр зоны угнетения микроорганизмов			
		Масло М-8		СОЖ	
		Смесь бактерий (МПА)	Смесь грибов (СА)	Смесь бактерий (МПА)	Смесь грибов (СА)
Смесь 5,7	1	1.2–1.4	1.6–1.8	1.4–1.2	1.9–2.1
	0.5	++	1.2–1.4	1.2–1.2	1.6–1.9
	0.25	++	1.0–1.1	++	1.3–1.3
Смесь 6,8	1	2.4–2.6	1.8–2.0	2.6–2.4	2.0–2.2
	0.5	2.2–2.4	1.3–1.6	2.2–2.4	1.8–2.0
	0.25	1.8–2.0	1.2–1.4	1.8–2.0	1.6–1.8
Смесь 9,11	1	2.5–2.7	1.6–1.8	1.6–2.0	1.6–1.8
	0.5	2.3–2.6	++	1.4–1.8	1.4–1.6
	0.25	2.1–2.3	++	1.2–1.2	1.1–1.1
Смесь 10,12	1	2.4–2.6	1.4–1.4	1.6–1.4	1.6–1.8
	0.5	2.2–2.4	1.2–1.8	1.2–1.2	1.4–1.6
	0.25	2.1–2.1	++	++	1.2–1.2
Пентахлорфенолят натрия	1	1.1–1.3	1.4–1.4		
	0.5	0.8–1.2	0.8–1.2		
М-10 (без присадки)		++	++		
СОЖ Азерол-5				++	++

3060. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.35 м (2Н, Н^{5y}, Н^{6y}), 1.46 м (1Н, Н⁷), 1.49 м (1Н, Н⁴), 1.51 м. (1Н, Н^{7a}), 1.59 м (2Н, Н^{5x}, Н^{6x}), 1.91 м (1Н, Н^{8y}), 2.11 м (Н, Н^{3a}), 2.15 м (2Н, Н^{1y}, Н^{8x}), 2.41 м (1Н, Н^{7x}), 5.64 д.д. (1Н, Н², $^2J=11.1$ Гц, $^3J=6.5$ Гц), 6.07 д.д. (1Н, Н³, $^2J=10.9$, $^3J=6.3$ Гц. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 132.4 (C²), 132.2 (C³), 53.4 (C^{3a}), 43.2 (C^{7a}), 41.3 (C⁷), 40.0 (C⁴), 39 (C¹), 32.6 (C⁸), 28.8 (C⁶), 26.5 (C⁵).

Масс-спектр, m/z (отн. интенсивность, %): 134 (8.6), 120 (6.7), 119 (4.4), 91 (12.4), 89 (2.3), 80(100), 79 (60.1), 78 (8.9), 77 (21.4), 68 (14.2), 67 (4.4), 66 (25.6), 65 (15.4). Найдено, %: С, 90.57; Н, 10.02. $\text{C}_{10}\text{H}_{44}$. Вычислено, %: С, 89.55; Н, 10.44.

Смесь 2-бром-(3а, 4, 5, 6, 7, 7а) (3) и 6-бром-(2, 3, 3а, 4, 7, 7а)-окта-гидро-1Н-4, 7-метаноинден-3(5)-ола (4) получали из 26.8 г (0.2 моль) смеси изомеров **1** (90%) и **2** (10%). Выход 42.5 г (91.5%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3493, 3350(ОН), 1125, 1085 [δ (ОН)], 550-610 (С-Br). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,38-2.17 м (12Н, 4CH₂+4CH), 3.49 т (1Н, HC-Br), 3.56 т (1Н, HC-ОН), 3.61 уш.с. (1Н, ОН). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 80.5 (C³), 55 (C^{3a}), 47 (C²), 38.7 (C^{7a}), 35.2 (C⁸), 34.8 (C⁷), 34.4 (C¹), 33.9 (C⁴), 29.3 (C⁵), 29 (C⁶) для изомера **3**; 76.5 (C⁵), 60.3 (C⁶), 46.5 (C⁷), 46.3 (C⁴), 45.3 (C^{7a}), 40.0 (C^{3a}), 39.4 (C⁸), 32.5 (C³), 31.5 (C¹), 27.3 (C²) для изомера **4**. Найдено, %: С, 51.28; Н, 6.52; Br 33.85. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BrO}$. Вычислено, %: С, 51.95; Н, 6.49; Br 34.63.

Смесь изомеров 2(6)-(пиперидин-1-ил)октагидро-1Н-4,7- метаноинден-3(5)-ола (5, 7) получали из 6.9 г (30 ммоль) смеси изомеров **3** и **4** и 5.1 г (60 ммоль) пиперидина. Выход 5.71 г (81%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3478, 3360(ОН), 3320 (С-Н), 1111 [δ (ОН)]. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.36-2.16 м [18Н, 7CH₂, 4CH], 3.58 уш.с. (1Н, ОН), 2.47 т (4Н, -N(CH₂)₂), 3.48 т (1Н, HC-ОН), 2.73 т (1Н, HCN(CH₂)₂). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 76.4 (C³), 70.5 (C²), 54.3 (C^{3a}), 38.0 (C^{7a}), 35.4 (C⁸), 34.6 (C⁴), 30.3 (C¹), 54.8 (C²-N-C⁶), 26.3 (C³, C⁵), 24.6 (C⁴) пиперидин. Найдено, %: С, 75.87; Н, 11.0; N 5.67. $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NO}$. Вычислено, %: С, 76.59; Н, 10.64; N 5.96.

Смесь изомеров 2(6)-морфолинооктагидро-1Н-4,7-метаноинден-3(5)-ола (6, 8) получали из 6.93 г (30 ммоль) смеси **3** и **4** и 5.22 г (60 ммоль) морфолина. Выход 5.38 г (75.6%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3480, 3360(ОН), 3320 (С-Н), 1250 (С-О-С), 1100 [δ (ОН)]. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.36-2.17 м [12Н, 4CH₂ (1,2,3,8)+4CH(3а,4,7,7а)], 2.65 т [4Н, -N<(CH₂)₂], 2.73 т (1Н, HCN<), 3.48 т (1Н, HC-ОН), 3.56 уш.с. (1Н, ОН), 3.61 т (4Н, O<(CH₂)₂). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 76.5 (C³), 70.5 (C²), 67.2 (C³-O-C⁵), 54.3 (C^{3a}), 52.4 (C²-N-C⁶), 38.2 (C^{7a}),

35.5 (C⁷), 35.2 (C⁸), 30.3 (C¹), 29.3 (C⁵), 29 (C⁶) для изомера **6** и 72.4 (C⁵), 69 (C⁶), 45.7 (C⁴), 42.3 (C^{7a}), 40.6 (C^{3a}), 37.3 (C⁷), 32.4 (C³), 35.3 (C⁸), 32.1 (C¹), 27.3 (C²) 67.0 (C³-O-C⁵), 52.7 (C²-N-C⁶)-морфолин для изомера **8**.

Смесь изомеров 2(6)-пиперидинил-3(5)-пентилтиооктагидро-1Н-4,7-метаноиндена (9, 11) получали из 7.05 г (30 ммоль) смеси **5** и **7** и **3**, **12** г (30 ммоль) пентантиола. Выход – 8.1 г (84%), ИК спектр, ν , см⁻¹: 3326 (С-Н), 2890, 2865 (CH₂), 1525, 1210 (N-C), 780-650 (С-S). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.98 т (3Н, CH₃ пентилтио), 1.36-2.19 м (24Н, 10CH₂, 4CH), 248 т (4Н, CH₂-N-CH₂), 2.62 т (2Н, S-CH₂-CH₂), 2.82 т (Н, HC-S-CH₂), 2.95 т (Н, HC-N<) для изомера **9**; 0.95 т (3Н, CH₃), 1.37-2.21 м (24Н, 10CH₂, 4CH), 2.76 т (Н, HC-S-CH₂), 2.93 т (Н, HC-N<) для изомера **11**. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 72.3 (C³), 48.2 (C^{3a}), 44 (C²), 41 (C^{7a}), 34.9 (C⁸), 34.8 (C⁴), 34.7 (C⁷), 29.1 (C⁵, C⁶); 58.2 (C²-N-C⁶), 26.2 (C³, C⁵), 24.6 (C⁴) пиперидин; 36.5 (S-C¹), 30.7 (C², C³), 22.1 (C⁴), 14.2 (C⁵) пентилтио для изомера **9**; 68.5 (C⁵), 46.8 (C⁷), 42.4 (C⁶), 42.2 (C^{7a}), 41.7 (C^{3a}), 32.2 (C³), 31.8 (C¹), 29.8 (C⁸), 58.3 (C²-N-C⁶), 26.3 (C³, C⁵), 24.6 (C⁴) пиперидин; 36.8 (S-C¹), 30.8 (C², C³), 22.2 (C⁴), 14.2 (C⁵) пентилтио для изомера **11**. Найдено, %: С, 71.82; Н, 10.63; N 3.99; S 9.14. $\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{NOS}$. Вычислено, %: С, 71.79; Н, 10.54; N 3.98; S 9.12.

Смесь изомеров 2(6)-морфолинил-3(5)-пентилтиооктагидро-1Н-4,7-метаноиндена (10, 12) получали из 7.1 г (30 ммоль) смеси изомеров **6**, **8** и 3.12 г (30 ммоль) пентантиола. Выход 5.92 г (78.5%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3325 (С-Н), 2890, 2865 (CH₂), 1530, 1210 (N-C), 1255 (С-О-С), 785-680 (С-S). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.93 т (3Н, CH₃), 1.36-2.19 м (18Н, 7CH₂, 4CH), 2.79 т (1Н, HC-S-CH₂), 2.62 т (2Н, HC-S-CH₂), 2.69 т (4Н, H₂C-N-CH₂), 2.76 т (Н, HC-S-CH₂), 2.68 т (4Н, CH₂-N-CH₂), 3.60 т (4Н, CH₂-O-CH₂), 2.91 т (1Н, HC-N<) для изомера **10**, 0.91 т (3Н, CH₃), 1.38-2.17 м (18Н, 7CH₂, 4CH), 2.61 т (2Н, HC-S-CH₂), 2.71 т (Н, HC-S), 2.86 т (Н, >N-CH) для изомера **12**. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 72.3 (C³), 48.4 (C^{3a}), 44.1 (C²), 41.0 (C^{7a}), 34.9 (C⁸), 34.8 (C⁴), 34.7 (C⁷), 29.1 (C⁵-C⁶); 67.2 (C³-O-C⁵), 52.1 (C²-N-C⁶), морфолин; 36.6 (S-C¹), 30.71 (C³), 30.6 (C²), 22.1 (C⁴), 14.2 (C⁵) пентилтио для изомера **10**, 46.5 (C⁷), 42.5 (C⁶), 42.3 (C^{7a}), 41.6 (C^{3a}), 40.2 (C⁴), 32.1 (C³), 31.7 (C¹); 27.3 (C²), 68 (C⁵), 67.1 (C², C⁶), 52 (C³, C⁵), морфолин; 36.8 (S-C¹), 30.8 (C², C³), 22.1 (C⁵), 14.2 (C⁵) пентилтио для изомера **12**. Найдено, %: С, 67.75; Н, 9.95; N 3.97; S 9.08. $\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: С, 67.87; Н, 9.92; N 3.95; S 9.05.

Литература

1. Хуснутдинов Р.И., Байгузина А.Р., Джемилев У.М. Соединения и комплексы марганца в катализе органических реакций // ЖОрХ. – 2012. – Т.48, №3. – С.319-356.
2. Marton A., Parvulesen L., Draghici C., Varga R.A., Gheorghin M.D. Reaction of Moore's ketene (tert-butylcyanoketene) with 1,3-cyclopentadiene and 1,3-cyclohexadiene. Is periselectivity controlled by the dynamic of trajectories at the bifurcation point? // *Tetrahedron*. – 2009. – V.65, №36. – Pp.7504-7509.
3. Машковский М.Д. Лекарственные средства. – М.: Медицина, 2000. Ч.1. – 621.
4. Пальчиков В.А. Морфолины. Синтез и биологическая активность // ЖОрХ. – 2013. – Т.49, №6. – С.807-831.
5. Толстикова Т.Г., Морозова Е.А., Павлова А.В., Болкунов А.В., Долгих М.П., Конева Е.А., Волчо К.П., Салахутдинов Н.Ф., Толстиков Г.А. Производные аминокислот пинанового ряда – новые противосудорожные агенты // Доклады Академии наук. – 2008. – Т.422, №4. – С.490-492.
6. Алимарданов Х.М., Сулейманова Э.Т. Химия природных и синтетических душистых веществ. – Баку: Элм, 2018. – С.281-331.
7. Martinez A.G., Vilar E.T., Fraile A.G., Cerero S.M., Martinez-Ruiz P., Villas P.Ch. Bridgehead-norbornane-derived β -amino alcohol catalysts: structural factors influencing the chirality transfer // *Tetrahedron Asymmetry*. – 2002. – V.13, №1. – Pp.17-20.
8. Martinez A.G., Vilar E.T., Fraile A.G., Cerero S.M., Ruiz P.M. Synthesis of enantiopure norbornane derivatives. Effect of bridgehead substituent on the π -facial selectivity of the reduction of 2-norbornanones and their oximes // *Tetrahedron Asymmetry*. – 1998. – V.9, №10. – Pp.1737-1745.
9. Sadygov O.A., Alimardanov Kh.M., Abbasov M.F. Synthesis of halohydrines of 5-alkylbicyclo[2.2.1]heptene series using the systems inducing electrophilic reagents // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2009. – V.79, №8. – С.1698-1703.
10. Садыгов К.И. Смазочно-охлаждающие жидкости для механической обработки материалов. – Баку: Элм, 2007. – 256 с.
11. Кухарев Б.Ф., Станкевич В.К., Клименко Г.Р., Лобанова Н.А., Ковалюк Е.Н., Баранов А.Н. Синтез и антикоррозионные свойства 1-алкиламино-3-(винилоксиэтокси)пропан-2-олов // ЖПХ. – 2000. – Т.73, №1. – С.161-163.
12. Садыгов О.А., Алимарданов Х.М., Исмаилова Ш.И., Бабаев Н.Р. Синтез циклодекан и декагидро-1,4-этанонафталин гидроксиминов // ЖОрХ. – 2020. – Т.56, №6. – С.893-899.
13. Saiz C., Villamil V., Gonzalez M.M., Rossi M.A., Martinez L., Suescun L., Vila A.J., Mahler G. Enantioselective synthesis of new oxazolidinylthiazolidines as enzyme inhibitors // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 2017. – V.28, №1. – P.110.
14. Садыгов О.А., Алимарданов Х.М., Исмаилова Ш.И. Индуктивное гидроксигалогенирование бицикло-[2.2.1]гептенов и синтез аминокспиртов на основе продуктов реакции // ЖОХ. – 2018. – Т.88, №5. – С.717-723.

References

1. Khusnutdinov R.I., Bayguzina A.R., Dzhemilev U.M. [Manganese compounds in the catalysis of organic reactions]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2012, vol.48, no.3, pp.309-348.
2. Marton A., Parvulesen L., Draghici C., Varga R.A., Gheorghin M.D. [Reaction of Moore's ketene (tert-butylcyanoketene) with 1,3-cyclopentadiene and 1,3-cyclohexadiene. Is periselectivity controlled by the dynamic of trajectories at the bifurcation point?]. *Tetrahedron*, 2009, vol.65, no.36, pp.7504-7509.
3. Mashkovskiy M.D. *Lekarstvennyye sredstva* [Medicines]. Moscow, Meditsina Publ., 2000, P.1, 621 p.
4. Pal'chikov V.A. [Morpholines. Synthesis and biological activity]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2013, vol.49, no.6, pp. 787-814.
5. Tolstikova T.G., Morozova E.A., Pavlova A.V., Bolkunov A.V., Dolgikh M.P., Koneva E.A., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Tolstikov G.A. [Derivatives of pinane amino acids as new anticonvulsants]. *Doklady Chemistry*, 2008, vol.422, no.2, pp.248-250.
6. Alimardanov H.M., Suleymanova E.T. *Khimiya prirodnykh i sinteticheskikh dushistykh veshchestv* [Chemistry of natural and synthetic aromatic substances]. Baku, Elm Publ., 2018, pp.281-331.
7. Martinez A.G., Vilar E.T., Fraile A.G., Cerero S.M., Martinez-Ruiz P., Villas P.Ch. [Bridgehead-norbornane-derived β -amino alcohol catalysts: structural factors influencing the chirality transfer]. *Tetrahedron Asymmetry*, 2002, vol.13, no.1, pp.17-20.
8. Martinez A.G., Vilar E.T., Fraile A.G., Cerero S.M., Ruiz P.M. [Synthesis of enantiopure norbornane derivatives. Effect of bridgehead substituent on the π -facial selectivity of the reduction of 2-norbornanones and their oximes]. *Tetrahedron Asymmetry*, 1998, vol.9, no.10, pp.1737-1745.
9. Sadygov O.A., Alimardanov Kh.M., Abbasov M.F. [Synthesis of halohydrines of 5-alkylbicyclo[2.2.1]heptene series using the systems inducing electrophilic reagents]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2009, vol.79, no.8, pp.1698-1703.
10. Sadygov K.I. *Smazочно-okhlazhdayushchiye zhidkosti dlya mekhanicheskoy obrabotki materialov* [Lubricating and cooling fluids for mechanical processing of materials]. Baku, Elm Publ., 2007, 256 p.
11. Kukharev B.F., Stankevich V.K., Klimenko G.R., Lobanova N.A., Kovalyuk E.N., Baranov A.N. [Synthesis and corrosion-protecting properties of 1-alkylamino-3-(2-vinyloxyethoxy)propan-2-ols]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2000, vol.73, no.1, pp.172-173.
12. Sadigov O.A., Alimardanov H.M., Ismailova S.I., Babayev N.R. [Synthesis of amino alcohols of the cyclododecane and decahydro-1,4-ethanonaphthalene series]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2020, vol.56, no.6, pp.1001-1005.
13. Saiz C., Villamil V., Gonzalez M.M., Rossi M.A., Martinez L., Suescun L., Vila A.J., Mahler G. [Enantioselective synthesis of new oxazolidinylthiazolidines as enzyme inhibitors]. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2017, vol.28, no.1, p.110.
14. Sadygov O.A., Alimardanov K.M., Ismailova S.I. [Inductive hydroxyhalogenation of bicyclo[2.2.1]heptenes and synthesis of amino alcohols from the reaction products]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2018, vol.88, no.5, pp.862-868.

15. Алимарданов Х.М., Садыгов О.А., Джалилова А.А., Алмарданова М.Б. Синтез C_{11} – C_{14} -циклоолефинов каркасной структуры с участием *n*-форм природного и синтетического морденита // Азербайджанский химический журнал. – 2015. – №3. – С.67-73.
16. Алимарданов Х.М., Садыгов О.А., Гарибов Н.И., Дадашова Н.Р., Алмарданова М.Б., Кулиев А.Д. Эпоксидирование и окислительное дигидроксильирование C_{10} – C_{13} непредельных мостиковых углеводородов с участием пероксида водорода и модифицированных форм гетеромолибденовых соединений // Нефтехимия. – 2017. – Т.57, №3. – С.304-312.
17. Верещагина Н.В., Антонова Т.Н., Абрамов И.Г., Копушкина Г.Ю. Альтернативные методы получения эпоксидов ненасыщенных алициклических углеводородов // Нефтехимия. – 2014. – Т.54, №3. – С. 207-212.
15. Alimardanov Kh.M., Sadygov O.A., Dzhaliylova A.A., Almardanova M.B. *Sintez C_{11} – C_{14} -tsikloolefinov karkasnoy struktury s uchastiyem n-form prirodnogo i sinteticheskogo mordenita* [Synthesis of c_{11} - c_{14} -cycloolefins of a framework structure with the participation of *n*-forms of natural and synthetic mordenite]. *Azerbaydzhanskiy khimicheskiy zhurnal* [Azerbaijan Chemical Journal], 2015, no.3, pp.67-73.
16. Alimardanov Kh.M., Sadygov O.A., Garibov N.I., Dadashova N.R., Almardanova M.B., Kuliyeu A.D. *Epoksidirovaniye i okislitel'noye digidroksilirovaniye C_{10} – C_{13} nepredel'nykh mostikovykh uglevodorodov s uchastiyem peroksida vodoroda i modifitsirovannykh form geteromolibdenovykh soyedineniy* [Epoxidation and oxidative dihydroxylation of C_{10} – C_{13} unsaturated bridging hydrocarbons with the participation of hydrogen peroxide and modified forms of heteromolybdenum compounds]. *Neftekhimiya* [Petrochemistry], 2017, vol.57, no.3, pp.304-312.
17. Vereshchagina N.V., Antonova T.N., Abramov I.G., Kopushkina G.Y. [Alternative methods for production of alicyclic epoxides]. *Petroleum Chemistry*, 2014, vol.54, no.3, pp.207-212.