(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ С ДОГОВОРОМ О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (PCT)

(19) Всемирная Организация Интеллектуальной Собственности
Международное бюро

(43) Дата международной публикации
18 октября 2007 (18.10.2007)

PCT

(10) Номер международной публикации
WO 2007/117176 A1

(51) Международная патентная классификация:
C07C 217/82 (2006.01) *C10L 1/224* (2006.01)
C10L 1/223 (2006.01) *C07C 235/24* (2006.01)

(21) Номер международной заявки: PCT/RU2006/000426

(22) Дата международной подачи:
14 августа 2006 (14.08.2006)

(25) Язык подачи: Русский

(26) Язык публикации: Русский

(30) Данные о приоритете:
2006111933 12 апреля 2006 (12.04.2006) RU

(71) Заявители *(для всех указанных государств, кроме US)*: **ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ «ИФОХИМ» (OBSHESTVO S OGRANICHENNOY OTVETSTVENNOSTIU "INOXIM")** [RU/RU]; ул. Красная Пресня, 28, стр. 2, Москва, 123022, Moscow (RU). **КОМПАНИЯ С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ ИФО (LIMITED LIABILITY COMPANY IFO)** [US/US]; Дес Мойнес, Инщуранс Эксчендж Билдинг, 729, Айова, 50309, Iowa (US).

(71) Заявители и

(72) Изобретатели: **ИВАНОВ Юрий Александрович (IVANOV, Yuri Alexandrovich)** [RU/RU]; ул. Б. Черкизовская, 6, к. 1, кв. 50, Москва, 107061, Moscow (RU). **ФРОЛОВ Александр Юрьевич (FROLOV, Alexander Yurievich)** [RU/RU]; ул. Кошкина, д. 12, корп. 3, кв. 580, Москва 115409, Moscow (RU). **ОСИНИН Валерий Владимирович (OSININ, Valeriy Vladimirovich)** [RU/RU]; ул. Люблинская, 5, к. 3, кв. 82, Москва, 109518, Moscow (RU). **ПЕРЕВЕЗЕНЦЕВ Владимир Михайлович (PEREVEZENTZEV, Vladimir Mixaylovich)** [RU/RU]; Олимпийский пр-т, д. 15, к. 4, кв. 7, Мытищи, Московская обл., 141006, Mytischi (RU).

(74) Агент: **ШИРОКОВА Татьяна Константиновна (SHIROKOVA, Tatyana Konstantinovna)**; ул. Первомайская, 66, кв. 135, Москва, 105554, Moscow (RU).

(81) Указанные государства *(если не указано иначе, для каждого вида национальной охраны)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Указанные государства *(если не указано иначе, для каждого вида региональной охраны)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), европейский патент (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Декларация в соответствии с правилом 4.17:
— *об авторстве изобретения (правило 4.17 (iv))*

Опубликована:
— *с отчётом о международном поиске*

В отношении двубуквенных кодов, кодов языков и других сокращений см. "Пояснения к кодам и сокращениям",

[продолжение на следующей странице]

(54) Title: PARA-ETHOXYANILINE DERIVATIVES INCREASING THE ANTIKNOCK RATING OF HYDROCARBON FUELS AND COMPOSITIONS BASED THEREON

(54) Название изобретения: ПРОИЗВОДНЫЕ ПАРА-МЕТОКСИАНИЛИНОВ, ПОВЫШАЮЩИЕ СТОЙКОСТЬ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ К ДЕТОНАЦИИ, И КОМПОЗИЦИИ НА ИХ ОСНОВЕ

(57) Abstract: The invention relates to novel N-monomethyl-para methoxianiline, N,N-dimethyl-para methoxianiline, M-methyl-N-acetyl-para methoxianiline compounds exhibiting a high antiknock activity. Said para methoxianiline, N-acetyl-para methoxianiline, novel N-methyl-substituted and N-acetyl-substituted para methoxianilines individually, or the mixtures thereof and the fuel compositions based thereon which are used in the form of components, supplements (additives) and/or synergents efficiently increase the antiknock rating of hydrocarbon combustibles (fuels).

(57) Реферат: Новые соединения N-монометил-пара-метоксианилин, N,N-диметил-пара-метоксианилин, N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилин обладающие высокой антидетанационной активностью. Пара-метоксианилин, N-ацетил-пара-метоксианилин и новые N-метилзамещенные, N-ацетилзамещенные пара-метоксианилины индивидуальные или их смеси как компоненты, присадки (добавки) или/и синергенты эффективно повышающие стойкость углеводородных горючих (топлив) к детонации и топливные композиции на их основе.

WO 2007/117176 A1

публикуемые в начале каждого очередного выпуска Бюллетеня PCT.

Новые соединения N-метил- или N,N-диметил-, или N-метил-N-ацетилзамещенные пара-метоксианилины, обладающие высокой антидетонационной активностью. Пара-метоксианилин, N-ацетил-пара-метоксианилин и новые N-метил- или N,N-диметил-, или N-метил-N-ацетилзамещенные пара-метоксианилины индивидуальные или их смеси как компоненты, присадки (добавки) или/и синергенты эффективно повышающие стойкость углеводородных горючих (топлив) к детонации и топливные композиции на их основе.

Область техники.

Предлагаемое изобретение относится к веществам, повышающим антидетонационную стойкость углеводородных горючих (топлив) и может быть использовано в области нефтепереработки, переработке газа для создания высокооктановых топлив.

Предшествующий уровень техники.

Известно, что бензины прямой гонки состоят из устойчивых углеводородов, которые могут храниться в бензохранилищах без заметного смолообразования [1, 4].

Однако использование таких бензинов в двигателях внутреннего сгорания вызывает детонацию, которая способствует преждевременному его износу, уменьшению мощности, увеличению расхода топлива и неполному его сгоранию, что приводит к образованию окиси углерода и водорода при этом происходит большое выделение дыма [1, 2, 4].

С появлением двигателей внутреннего сгорания, работающих на повышенных степенях сжатия, возникла проблема повышения октанового числа углеводородных горючих (топлив) [1, 2, 4].

Известно, что октановое число топлив возрастает с увеличением в топливе содержания разветвленных и ненасыщенных углеводородов и углеводородов ароматического ряда [1-7].

Так как бензины прямой гонки, или рифайнинг-бензины сильно обогащены парафиновыми углеводородами нормального строения их октановые числа обычно не превышают 60 ед. [1-4].

В настоящее время возрос спрос на высокооктановые углеводородные горючие (топлива) и продолжает расти [1-8, 16, 17].

Термический крекинг позволил резко поднять производство бензина и улучшить его качество [1, 4].

Уменьшение тенденций крекинг-бензинов к детонации обусловлено примесью в них олефиновых углеводородов, образующихся при термическом распаде больших молекул [1-7]. Постоянное развитие и совершенствование авиационной и автомобильной техники требует создание новых высокооктановых видов топлив [1-7].

Эту задачу можно решить созданием новых химических процессов риформинга бензинов прямой гонки, каталитического крекинга и каталитического риформинга или добавлением к углеводородным горючим (топливам) специальных антидетонационных добавок и высокооктановых компонентов [1, 4]. При этом может возникнуть эффект синергизма [1-7].

Хотя и считается перспективным получение высокооктановых углеводородных горючих (топлив, бензинов) технологическим путем, однако разработка самих методов и тем более создание и строительство новых технологических установок для получения высокооктановых топлив требует огромных капитальных затрат, что не всегда приемлемо для многих стран.

Поэтому самым технологически и экономически выгодным является использование для получения высокооктановых углеводородных горючих (топлив, бензинов) антидетонационных добавок.

Известно, что для увеличения октанового числа топлив используют (применяют) как зольные, так и беззольные антидетонационные присадки (добавки) [1-17,35].

Известными, но мало применяемыми в настоящее время зольными антидетонационными присадками (добавками), синергентами являются органические соединения марганца, железа, меди, хрома, кобальта, никеля, редкоземельных элементов, свинца [1, 4, 5, 17,35] и др..

Однако, все они обладают высокой токсичностью, особенно органические соединения свинца. Соединения свинца и железа, как сами, так и продукты их сгорания и оказывают отрицательное воздействие на работу двигателей внутреннего сгорания, накапливаясь на электродах свечей зажигания, поршнях и стенках камеры сгорания, значительно сокращая его ресурс [1, 4, 5, 10-17,35].

Беззольные антидетонационные добавки (присадки) хотя и менее эффективны, чем зольные, но находят более широкое распространение и применение, особенно в сочетании с другими компонентами [1-15, 17].

Наиболее известными и распространенными беззольными антидетонационными добавками (присадками) являются: низкомолекулярные ароматические амины [N-метиланилин (ММА), ксилидин, толуидин].

Так, известна присадка экстралин ТУ 6.02.571-90, содержащая в процентных массовых соотношениях диметиланилин до 4,5 %, анилин до 6% и N-метиланилин до 100% [14].

Другой известной присадкой аналогичного типа является присадка АДА ТУ 38-401-58-61-93, которая дополнительно содержит в своем составе антиокислительную добавку типа ионола [14].

Недостатками такого типа присадок являются: ограничение их по содержанию в связи с увеличением продуктов окисления, смолообразования в бензине при хранении и нагарообразование во время эксплуатации в двигателе при повышенной их концентрации, и относительно невысокий прирост октанового числа в топливах [14, 17].

В качестве антидетонаторов известны также гомологи бензола: ксилол, этилбензол, толуол [14, 16, 17], которые весьма незначительно повышают октановое число топлив.

Известно использование в качестве антидетонаторов оксигенатов и их смеси этилового или метилового спирта с более высокомолекулярными спиртами: метил-трет-бутилового эфира и его смесь с изобутиловым спиртом в соотношениях 60-80% и 40-20% соответственно [14].

Недостатками таких добавок (присадок) является незначительное поднятие октанового числа бензинов при высоком до 20% их содержании, гигроскопичность топлива.

До настоящего времени имеется весьма ограниченный ассортимент беззольных антидетонационных добавок (присадок) в виде индивидуальных соединений (веществ), что не позволяет создавать на их основе новые виды высокооктановых углеводородных горючих (топлив) с требуемыми свойствами для каждого конкретного

случая в зависимости от поставленных целей или универсальными свойствами.

Добиться такого результата можно в случае использования в качестве компонентов, добавок (присадок) к углеводородным горючим (топливам) предложенных веществ (соединений).

Общеизвестно, что свойства соединений (веществ) зависят в основном не только от элементов, входящих в состав их молекул, но и от взаимного расположения этих элементов или групп атомов элементов по отношению друг к другу, а также за счет каких связей проходит их объединение в молекуле вещества, то есть конструкция молекул, их состав и вид связей в них определенным образом влияют на физическое и химическое поведение веществ (соединений) как внутримолекулярное, так и межмолекулярное, включая взаимодействие между молекулами разных веществ (соединений), что в свою очередь может существенно повлиять на свойства всей системы в целом.

Известно, что углеводородные горючие (топлива) состоят из смеси различных углеводородов, которые могут при определенном сочетании компонентов приобретать нужные свойства в процессе их использования (применения), а именно как углеводородное горючее (топливо) в двигателях внутреннего сгорания, где для их оптимальной работы требуется одновременное достижения максимального давления паровоздушной смеси в момент прохождения поршнем верхней мертвой точки и разложение (возгорание) этой смеси от электрической искры свечи зажигания. Если эти условия не соблюдаются возникает детонация, которая отрицательно влияет на работу двигателя, расход топлива и состав отработанных газов [1-7].

Для регулирования таких процессов используется (принимаются) такие соединения (вещества), возбуждение молекул

которых может происходить только от одного определенного фактора (например, электрической искры) и переносить возбуждение сенсибилизировано на всю систему и при этом тормозить другие факторы преждевременно влияющие на этот процесс, например, высоко температурные воздействия (термическое) воздействие на систему, что является определяющим условием оптимальной работы двигателей внутреннего сгорания.

Ароматические амины могут в сочетании с углеводородными горючими (топливами), состоящими из смеси различных углеводородов, образовывать межмолекулярные связи с молекулами веществ, входящих в состав топлив посредством возникновения комплексов, с переносом заряда, π – комплексов, σ – комплексов, а также свободных стабильных радикалов и других активных промежуточных продуктов с резонансным обменом энергии или новых образований [18-32], что и определяет возможность проявления синергетического эффекта.

Возбуждение системы может осуществляться различными и многочисленными факторами одновременно или избирательно только от какого-нибудь одного фактора, например от электрического разряда, что очень важно при протекании процессов определенной направленности, происходящих при данных условиях.

Известно применение метоксианилинов (анизидинов, аминоанизолов) для получения фармацевтических препаратов – производных гваякола и для синтеза азокрасителей (например, триарилметановых) [33, 39].

Известно применение N-ацетил-пара-метоксианилина (N-ацетил-пара-анизидина, метацетина, пара-метоксиацетанилида) в качестве лекарственного препарата [40].

Заявляемые соединения (вещества) известные и новые, проявляющие высокоэффективные антидетонационные свойства, в конструкции структур молекул которых имеются одновременно не только первичная или вторичная, или третичная аминогруппа, но и алкоксигруппа, что определяет их сродство, как с ароматическими аминами, так и с оксигенатами, причем, по своим антидетонационным свойствам они превосходят известные по аналогичному применению ароматические амины и значительно эффективнее оксигенатов, а наличие в составе молекул таких соединений (веществ) кислородосодержащих групп, может частично снизить дефицит кислорода в случае возникновения его недостатка по разным причинам в камере сгорания и тем самым уменьшить вероятность образования (как из веществ, входящих в состав самих бензиновых фракций, так и из компонентов, присадок класса ароматических аминов, добавляемых к топливам для повышения их октанового числа) канцерогенных соединений типа бензпирена, выбрасываемых в атмосферу вместе с выхлопными газами, что может улучшить экологию окружающей среды, а также снизить возможность смоло- и нагарообразования на внутренних деталях двигателей внутреннего сгорания в процессе их работы, а это в свою очередь может значительно увеличить процентное содержание предложенных нами соединений в углеводородных горючих (топливах) по сравнению с известными ароматическими аминами.

Таким образом, предложенные нами соединения (вещества), являющиеся одновременно и оксигенатами, и ароматическими аминами, обладающие совокупными свойствами каждого из них, существенно и выгодно отличаются от всех известных ароматических аминов и оксигенатов используемых в настоящее время для повышения октанового числа углеводородных горючих (топлив).

Прототипами в данном случае могут быть как оксигенаты: этил- или метил-трет-бутиловый эфир, так и ароматические амины анилин, ксилидин, толуидин, N-метиланилин, N,N-диметиланилин, которые являются первичными, вторичными и третичными аминами.

Недостатками оксигенатов является необходимость их добавления в бензин в больших количествах 10-25%, для поднятия октанового числа на 3-8 единиц, однако их большое содержание отрицательно влияет на резинотехнические детали, снижает теплотворную способность, увеличивает гигроскопичность топлива и его фазовую нестабильность [14, 16,17].

Недостатками присадок содержащих анилин и его производные, является их нестабильность и связанное с этим высокое смолообразование, вследствие чего их допустимые концентрации ограничены 1-1,3% (масс), а так же необходимость их применения в сочетании с антиоксидантами.

Раскрытие сущности предлагаемого изобретения.

Задача эффективного повышения стойкости углеводородных горючих (топлив) к детонации решается использованием (применением) предложенных нами известных пара-метоксианилина (пара-анизидина, пара-аминоанизола) и/или N-ацетил-пара-метоксианилина (N-ацетил-пара-анизидина), и/или новых, синтезированных нами N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилина (N-метил-N-ацетил-пара-анизидина), и/или N-метил-пара-метоксианилина (N-монометил-пара-метоксианилина, N-метил-пара-анизидина), и/или N,N-диметил-пара-метоксианилина (N,N-диметил-пара-анизидина) индивидуальных или их смесей или в качестве компонентов, присадок (добавок), или/и синергентов без или с оксигенатами.

Раскрытие графических изображений предлагаемого изобретения.

Сущность изобретения поясняется приведенным ниже описанием и графиками, где на :

На графике 1 показан Спектр **ЯМР ^{1}Н** N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилина

На графике 2 показан Спектр **ЯМР ^{13}С** N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилина

На графике 3 показан ИК-спектр N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилина

На графике 4 показан УФ-спектр N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилина

На графике 5 показан Масс-спектр N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилина

На графике 6 показан Спектр ЯМР ^{1}Н N-метил-пара-метоксианилина

На графике 7 показан Спектр ЯМР ^{13}С N-метил-пара-метоксианилина

На графике 8 показан ИК-спектр N-метил-пара-метоксианилина

На графике 9 показан УФ-спектр N-метил-пара-метоксианилина

На графике 10 показан Масс-спектр N-метил-пара-метоксианилина

На графике 11 показан Спектр ЯМР ^{1}Н N,N-диметил-пара-метоксианилина

На графике 12 показан Спектр ЯМР ^{13}С N,N-диметил-пара-метоксианилина

На графике 13 показан ИК-спектр N,N-диметил-пара-метоксианилина

На графике 14 показан УФ-спектр N,N-диметил-пара-метоксианилина

На графике 15 показан Масс-спектр N,N-диметил-пара-метоксианилина.

Лучшие примеры выполнения предлагаемого изобретения

Получение N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилина.

21,45г (0,13М) N-ацетил-пара-метоксианилина (пара-метоксиацетанилида), полученного согласно методикам, описанным в [34,36,37,38], растворяли в 200 мл ацетона, добавляли 20 г (0,5 М) мелкорастертого едкого натра. Смесь доводили до кипения, порциями приливали раствор 12,1 мл (0,195 М) йодистого метила в 50 мл ацетона. После 15 мин. кипячения смеси максимально отгоняли ацетон. В реакционную массу добавляли 35 мл воды и перемешивали ее 5 мин. при 50^{0}С. Добавляли 100 мл толуола. Органический слой отделяли. Водный слой экстрагировали 50 мл толуола. Объединенный органический слой сушили над КОН и после фильтрации перегоняли в вакууме, собирая фракцию с Т.кип.= 113-115 ^{0}С при 1,5 мм рт. ст. После повторной перегонки в вакууме получили 19 г (81.6% от теор.) светложелтой жидкости закристаллизовывающейся на воздухе N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилина, с температурой плавления Т.пл.= 52-53^{0}С.

Найдено: С 67,09; Н 7,24; N 7,83%. М+179 (масс-спектром). C10H13NO2.

Вычислено: С 67,02; Н 7,31; N 7,83; О 17,85% М 179,221.

Получение N-метил-пара-метоксианилина.

В колбу на 0,15 л, загружали 75 мл. дистиллированной воды и при перемешивании прикапывали 14 мл. концентрированной серной кислоты, затем добавили 19г N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилина. Полученная при интенсивном перемешивании эмульсия желтого цвета, после нагрева до кипения образует гомогенную систему в которую после 2-х часового кипячения и последующего охлаждения добавляли 30г едкого натра. Смесь переносили в делительную воронку и дважды экстрагировали целевой продукт толуолом по 70 мл. Толуольный раствор сушили, деконтировали, толуол отгоняли, а

остаток перегоняли в вакууме, собирая фракцию с Т.кип.= 85-87^{0}С (при 2 мм рт.ст.). Получили 15 г (95,86% от теор.) светложелтой жидкости закристаллизовавшейся на воздухе N-метил-пара-метоксианилина, с температурой плавления Т пл.= 27-28^{0}С, nD^{40} = 1,5500.

Найдено: С 70,00; Н 8,11; N 10,25%. М+137 (масс-спектром). С8Н11NO.

Вычислено: С 70,04; Н 8,08; N 10,22; О 11,66% М 137,183.

Получение N,N-диметил-пара-метоксианилина.

123 г (1М) пара-анизидина растворяют в 100 мл сухого толуола. 315 г (2,5М) диметилсульфата смешивают с 200 мл сухого толуола. 140 г (2,5М) едкого кали растворяют в 260 мл воды. В колбу приливают треть раствора пара-анизидина и прикапывают треть раствора диметилсульфата и треть раствора щелочи. После 15 мин перемешивания операцию повторяют. Перемешивают 15 мин и снова повторяют операцию.

Реакционную массу перемешивают 30 мин при 70^{0}С. Охлаждают до 20^{0}С. Прибавляют раствор 20 г едкого калия в 25 мл воды и греют смесь 30 мин при 80^{0}С. Охлаждают до комнатной температуры. Отделяют органический слой, промывают его водой и сушат над безводным сульфатом натрия. После фильтрации отгоняют толуол при атмосферном давлении. Остаток перегоняли в вакууме, отбирая фракцию с Т кип.=93-97^{0}С (при 3 мм.). Дистилят смешивают с 40 мл гексана. Раствор вымораживают при –5^{0}С в течение 12 ч. Осадок отфильтровывают, промывают 15 мл холодного гексана. Сушат в вакууме. Получают 65 г (52,8% от теор.) желтоватых кристаллов N,N-диметил-пара-анизидина, с температурой плавления вещества Т пл.=40-42^{0}С.

Найдено: C 71,40; H 8,71; N 9,2 %. M+151 (масс-спектром). C9H13NO.

Вычислено: C71,49; H 8,67; N 9,26; O 10,58% M 151,21.

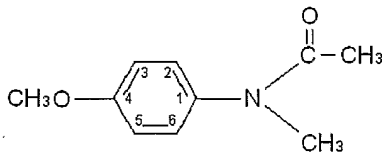
Получение N-метил-пара-метоксианилина и N,N-диметил-пара-метоксианилина.

N-монометил-пара-метоксианилин и N,N-диметил-пара-метоксианилин были получены так же с использованием диметилсульфата, бикарбоната натрия, едкого натра или калия по методике описанной в [Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. – Москва.: Издательство, «Химия», 1964. – 944 с.] с выходом 50 и 65 % от теоретического соответственно.

Показатели преломления, плотности (удельные веса), УФ-, ИК-, ЯМР,- масс-спектры полностью идентичны со спектрами этих же веществ (соединений), полученных другими способами. [Ю.К. Юрьев. Практические работы по органической химии. Выпуск первый и второй. 2-ое дополнение издание. – Москва.: Издательство Московского университета. 1961. – 420с.].

Физико-химические исследования полученных веществ (соединений) полностью подтвердили их строение и идентичность.

Исследование N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилина методом ЯМР.



Спектр ЯМР 1H и раствора N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилина (4-метокси-N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилина) в CDCl3 измерен на спектрометре Bruker AM-360 на частоте 360 МГц соответственно.

В спектре ЯМР 1H (график 1) наблюдаются следующие сигналы резонансов протонов молекулы:

синглет протонов метильной группы ацильного заместителя при 1.81 м.д.;

синглет протонов метильной группы при атоме азота при 3.19 м.д.;

синглет протонов метокси-группы при 3.79 м.д.;

дублет двух протонов при атомах С6 и С2 при 6.88 м.д. с J(H-H) = 8.64 Гц;

дублет двух протонов при атомах С3 и С5 при 7.07 м.д. с J(H-H) = 8.64 Гц.

В спектре ЯМР ^{13}C (график 2)наблюдаются следующие сигналы резонансов углеродных атомов молекулы:

при 22.00 м.д. – сигнал метильного углерода ацетильной группы;

при 36.97 м.д. – сигнал от метильного атома углерода при атоме N;

при 55.19 м.д. – сигнал атома углерода метокси-группы;

при 114.56 м.д. - сигнал от двух атомов углерода С3 и С5;

при 127.85 м.д. – сигнал от двух атомов углерода С6 и С2;

при 137.39 м.д. – сигнал атома углерода при атоме азота в ароматическом кольце;

при 158.78 м.д. - сигнал атома углерода при атоме кислорода в ароматическом кольце;

при 170.67 м.д. – сигнал карбонильного атома углерода.

Таким образом спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C полностью подтверждают химическую структуру (порядок соединения атомов в молекуле) N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилина.

Исследования N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилина методом ИК спектрофотометрии.

ИК-спектр измерен в капиллярном слое в KBr на спектрофотометре Specord M82.

Спектр N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилина (график 3) содержит полосы поглощения с максимумами при 640, 676, 736, 800,

924, 948, 972, 1084, 1108, 1144, 1172, 1192, 1420, 1448, 1468 и 1560 см $^{-1}$ (слабой интенсивности), при 840, 1028, 1288,1300 и 1384 см$^{-1}$ (средней интенсивности), при 1248, 1516, 1648 и 1664 см $^{-1}$ (высокой интенсивности). Последняя полоса характерна для амидного карбонила. Характеристические полосы поглощения валентных колебаний связи С-Н проявляются при 2840,2900, 2920, 2960, 3010 и 3040 см $^{-1}$.

Основные характеристические частоты поглощения соответствуют и подтверждают данную структуру молекулы N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилина.

Исследования N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилина методом УФ спектрофотометрии.

УФ-спектры измерены в растворе этанола в кюветах 1 см на приборе SPECORD UV VIS (Carl Zeiss, Jena).

УФ-спектры N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилина (график 4) с характерной концентрационной зависимостью интенсивности полос поглощения отмечаются максимумы при 203, 230 и 277 нм, плечо при 280 нм и минимумы при 217 и 265 нм.

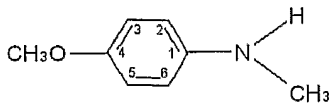
Масс-спектрометрические исследования N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилина

Масс-спектр измерен на масс-спектрометре Finnigan MAT 95 XL пропусканием через капиллярную колонку (фаза – полидиметилсилоксан, содержащий 5% фенильных групп) при энергии ионизирующих электронов 70 эВ.

В спектре N-метил-N-ацетил-пара-этоксианилина (график 5) наблюдается пик молекулярного иона $[M]^+$ с m/z 179 (относительная интенсивность 52%), пик иона $[M\text{-}COCH_3+H]^+$ с m/z 137 (23%), пик иона $[M\text{-}CO\text{–}2CH_3 +H]^+$ с m/z 122, а также малоинтенсивные пики продуктов распада последнего с m/z 108, 94, 77 и 65 с относительной

интенсивностью 2-7% и пики иона $[NCOCH_2]^+$ и продуктов его распада с m/z 56 (24%) и 43 (15%).

Исследование N-метил-пара-метоксианилина методом ЯМР.



Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C раствора N-метил-пара-метоксианилина (4-метокси-N-метиланилина) в $CDCl_3$ измерены на спектрометре Bruker AM-360 на частотах 360 и 90 МГц соответственно.

В спектре ЯМР ^1H N-метил-пара-метоксианилина (график 6) наблюдаются следующие сигналы резонансов протонов молекулы :

синглет протонов метильной группы при атоме N при 2.81 м.д.;

уширенный синглет протона при атоме азота (группы NH) при 3.40 м.д.;

синглет протонов метокси-группы при 3.76 м.д.;

дублет двух протонов при атомах С2 и С6 при 6.59 м.д. J(H-H) = 8.64 Гц;

дублет двух протонов при атомах С3 и С5 при 6.82 м.д. J(H-H) = 8.64 Гц.

В спектре ЯМР ^{13}C N-метил-пара-метоксианилина (график 7) наблюдаются следующие сигналы резонансов углеродных атомов молекулы:

при 31.46 м.д. – сигнал от метильного атома углерода при атоме N;

при 55.76 м.д. – сигнал атома углерода метокси-группы;

при 113.52 м.д. – сигнал от двух атомов углерода С2 и С6;

при 114.87 м.д. - сигнал от двух атомов углерода С3 и С5;

при 143.69 м.д. – сигнал атома углерода при атоме азота в ароматическом кольце;

при 152.02 м.д. - сигнал атома углерода при атоме кислорода в ароматическом кольце.

Таким образом спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C полностью подтверждают химическую структуру (порядок соединения атомов в молекуле) N-метил-пара-метоксианилина.

Исследования N-метил-пара-метоксианилина методом ИК спектрофотометрии.

ИК-спектр измерен в капиллярном слое в KBr на спектрофотометре Specord M82.

Спектр N-метил-пара-метоксианилина (график 8) содержит полосы поглощения с максимумами при 724, 1064, 1104, 1156, 1180, 1428, 1440 и 1624 см $^{-1}$ (слабой интенсивности), при 824, 1032, 1312 см $^{-1}$ (средней интенсивности), при 1236 и 1516 см $^{-1}$ (высокой интенсивности). Характеристические полосы поглощения валентных колебаний связи C-H проявляются при 2812, 2832 , 2900, 2930, 2955, 2976 и 3000 см $^{-1}$. Полоса 3392 см $^{-1}$ соответствует поглощению NH-группы.

Основные характеристические частоты поглощения соответствуют и подтверждают данную структуру молекулы N-метил-пара-метоксианилина.

Исследования N-метил-пара-метоксианилина методом УФ спектрофотометрии.

УФ-спектры измерены в растворе этанола в кюветах 1 см на приборе SPECORD UV VIS (Carl Zeiss, Jena).

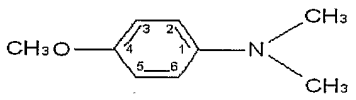
УФ-спектры N-метил-пара-метоксианилина (график 9) с характерной концентрационной зависимостью интенсивности полос поглощения отмечаются максимумы при 208, 244 и 308 нм и минимумы при 219 и 276 нм.

Масс-спектрометрические исследования N-метил-пара-метоксианилина

Масс-спектр измерен на масс-спектрометре Finnigan MAT 95 XL пропусканием через капиллярную колонку (фаза – полидиметилсилоксан, содержащий 5% фенильных групп) при энергии ионизирующих электронов 70 эВ.

В спектре N-метил-пара-метоксианилина (график 10) наблюдается пик молекулярного иона $[M]^+$ с m/z 137 (относительная интенсивность 73%), пик иона $[M\text{-}CH_3]^+$ с m/z 122 (100%), пик иона с m/z 94 (14%), а также малоинтенсивные пики продуктов распада с m/z 108, 77, 65 и 52.

Исследование N,N-диметил-пара-метоксианилина методом ЯМР.



Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C раствора N,N-диметил-пара-метоксианилина (4-метокси-N,N-диметиланилина) в $CDCl_3$ измерены на спектрометре Bruker AM-360 на частотах 360 и 90 МГц соответственно.

В спектре ЯМР ^1H N,N-диметил-пара-метоксианилина (график 11) наблюдаются следующие сигналы резонансов протонов молекулы:

синглет протонов двух метильных групп при атоме N при 2.88 м.д.

синглет протонов метокси-группы при 3.78 м.д.;

дублет двух протонов при атомах С6 и С2 при 6.77 м.д. J(H-H) = 9.36 Гц;

дублет двух протонов при атомах С3 и С5 при 6.86 м.д. J(H-H) = 9.36 Гц.

В спектре ЯМР ^{13}C N,N-диметил-пара-метоксианилина (график 12) наблюдаются следующие сигналы резонансов углеродных атомов молекулы:

при 41.81 м.д. – сигнал от двух метильных атомов углерода при атоме N;

при 55.80 м.д. – сигнал атома углерода метокси-группы;

при 114.73 м.д. – сигнал от двух атомов углерода С6 и С2;

при 114.93 м.д. - сигнал от двух атомов углерода С3 и С5;

при 145.88 м.д. – сигнал атома углерода при атоме азота в ароматическом кольце;

при 152.09 м.д. - сигнал атома углерода при атоме кислорода в ароматическом кольце.

Таким образом спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C полностью подтверждают химическую структуру (порядок соединения атомов в молекуле) N,N-диметил-пара-метоксианилина.

Исследования N,N-диметил-пара-метоксианилина методом ИК спектрофотометрии.

ИК-спектр измерен в капиллярном слое в KBr на спектрофотометре Specord M82.

Спектр N,N-диметил-пара-метоксианилина (график 13) содержит полосы поглощения с максимумами при 804, 948, 1064, 1132, 1184, 1304, 1348, 1444 см $^{-1}$ (слабой интенсивности), при 820, 1040 см $^{-1}$ (средней интенсивности), а также характеристические полосы поглощения валентных колебаний связи С-О при 1252 см $^{-1}$ (сильная), С=С при 1520 см $^{-1}$ (сильная) и 1620 см $^{-1}$ (слабая), и связи С-Н при 2800, 2832, 2948, 2996 см $^{-1}$.

Основные характеристические частоты поглощения соответствуют и подтверждают данную структуру молекулы N,N-диметил-пара-метоксианилина.

Исследования N,N-диметил-пара-метоксианилина методом УФ спектрофотометрии.

УФ-спектры измерены в растворе этанола на приборе SPECORD UV VIS (Carl Zeiss, Jena).

УФ-спектры N,N-диметил- пара-метоксианилина (график 14) с характерной концентрационной зависимостью интенсивности полос поглощения отмечаются максимумы при 207, 247 и 310.

Масс-спектрометрические исследованияN,N-диметил-пара-метоксианилина

Масс-спектр измерен на масс-спектрометре Finnigan MAT 95 XL пропусканием через капиллярную колонку (фаза – полидиметилсилоксан, содержащий 5% фенильных групп) при энергии ионизирующих электронов 70 эВ.

В спектре N,N-диметил-пара-метоксианилина (график 15) наблюдается пик молекулярного иона $[M]^+$ с m/z 151 (относительная интенсивность 72%), пик иона $[M\text{-}CH_3]^+$ с m/z 136 (100%), а также малоинтенсивные пики (менее 10%) продуктов распада последнего с m/z 120, 108, 93 и 65.

Промышленная применимость.

Впервые, нами были получены и исследованы спектральными методами и элементным анализом N-метил-пара-метоксианилин, N,N-диметил-пара-метоксианилин и N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилин, а также определены их температуры плавления, кипения и пр.

Примеры, подтверждающие эффективность указанных соединений, смесей.

Эффективность предложенных нами соединений, определялась по приросту октанового числа, определяемого моторным методом (ОЧМ) и исследовательским методом (ОЧИ) в эталонной топливной смеси изооктана и нормального гептана (70:30 объемных % соответственно) и на бензинах прямой гонки из нефти ОЧМ 51,5 ед. и бензине газовом стабильном (БГС) ОЧМ 65,5 ед., др. товарных бензинах.

Пример 1. Пара-метоксианилин, взятый 0,5% масс, по отношению к эталонной топливной смеси дал прирост ОЧ на 2,5 ед. (ОЧМ) и 4 ед. (ОЧИ).

Пример 2. N-метил-пара-мтоксианилин, взятого 1,3% масс, по отношению к эталонной топливной смеси дал прирост ОЧ на 6,3 ед. (ОЧМ) и 8 ед. (ОЧИ).

Пример 3. N,N-диметил-пара-метоксианилин, взятый 1,3% масс, по отношению к эталонной топливной смеси дал прирост ОЧ 1,4 ед. (ОЧМ) и 2,3 ед. (ОЧИ).

Пример 4. Смесь N-ацетил-пара-метоксианилина и ацетон в соотношении 1:1 соответственно, взятую 3% масс, по отношению к эталонной топливной смеси дал прирост ОЧ 2,5 ед. (ОЧМ) и 4,5 ед. (ОЧИ).

Пример 5. Смесь N-метил-пара-метоксианилина и N,N-диметил-пара-метоксианилина в соотношении 1:1, взятую 2% масс, по отношению к эталонной топливной смеси дал прирост ОЧ 6 ед. (ОЧМ) и 7,8 ед. (ОЧИ).

Пример 6. Смесь Пара-метоксианилина, N-метил-пара-метоксианилина и N,N-диметил-пара-метоксианилина в соотношении 1:1:1, взятую 2% масс, по отношению к эталонной топливной смеси дал прирост ОЧ 7 ед. (ОЧМ) и 9 ед. (ОЧИ).

Пример 7. Смесь N-метил-пара-метоксианилина и МТБЭ в соотношении 1:1, взятую 3% масс, по отношению к эталонной топливной смеси дал прирост ОЧ 7,8 ед. (ОЧМ) и 9,5ед. (ОЧИ).

Пример 8. Смесь N,N-диметил-пара-метоксианилина и изопропилового спирта в соотношении 1:1 соответственно, взятую 5% масс, по отношению к бензину прямой гонки дал прирост ОЧ 7,5 ед. (ОЧМ) и 8,5ед. (ОЧИ).

Пример 9. Смесь N,N-диметил- пара-метоксианилина и МТБЭ в соотношении 1:1 соответственно, взятую 3% масс, по отношению к эталонной топливной смеси дал прирост ОЧ на 4 ед. (ОЧМ) и 5,6 ед. (ОЧИ).

Пример 10. Смесь N,N-диметил-пара-метоксианилина и анизола в соотношении 1:1 соответственно, взятую 3% масс, по отношению к эталонной топливной смеси дал прирост ОЧ на 4,4 ед. (ОЧМ) и 6,5ед. (ОЧИ).

Пример 11. Смесь пара-метоксианилина и метил-трет.-бутилового эфира (МТБЭ) в соотношении 1:1 соответственно, взятую 3% , по отношению к эталонной топливной смеси дал прирост ОЧ на 8,5ед. (ОЧМ) и 10,2 ед. (ОЧИ).

Пример 12. Смесь пара-метоксианилина и метанола в соотношении 1:1 соответственно, взятую 5% масс, по отношению к эталонной топливной смеси дал прирост ОЧ на 9 ед. (ОЧМ) и 12 ед. (ОЧИ).

Пример 13. N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилин взятый 2% масс, по отношению к эталонной топливной смеси дал прирост ОЧ 1,2 ед. (ОЧМ) и 3,5 ед. (ОЧИ).

Пример 14. N-метил-пара-метоксианилин, взятого 5% масс, по отношению к бензину прямой гонки дал прирост ОЧ 17 ед. (ОЧМ) и 21 ед. (ОЧИ).

В качестве оксигенатов также были использованы, проверены и получены сходные результаты с фенетолом, анизолом, метил-трет-амиловым, метил-втор-пентиловым, этил-трет-бутиловым, диизопропиловым эфирами, метиловым, этиловым, бутиловыми спиртами, эфирными фракциями и кубовыми остатками бутиловых спиртов и их смесями, ацетоном.

Сходные результаты получены на образцах бензина прямой гонки (из нефти), бензина газового стабильного (БГС), авиационного бензина, авиационного керосина, товарных бензинов марок АИ 80, АИ 92, АИ 95, АИ 98.

Источники информации принятые во внимание.

1. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник. /И.Г. Анисимов, К.М. Бадыштова, С.А. Бнатов и др.: Под ред. В. М. Школьникова. Издание второе, переработанное и дополненное. – Москва.: Издательский центр «Техинформ», 1999.-596 с.: ил.

2. Б.А. Павлов и А. П. Терентьев. Курс органической химии. – Москва.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1961. – 592с.

3. Е.С. Хотинский. Курс органической химии. – Харьков.: Издательство Харьковского Ордена Трудового Красного Знамени Государственного Университета им. А. М. Горького, 1959.-724 с.

4. Э.Г. Розанцев. Разрушение и стабилизация органических материалов. – Москва.: Издательство «Знание», 1974.-64 с.

5. А.Е. Чичибабин. Основные начала органической химии. Том I. – Москва.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1963. – 912 с.

6. Н.Л. Глинка. Общая химия. Издание двенадцатое. – Москва, Ленинград.: Издательство «Химия», 1965. – 688 с.

7. Б. Н. Степаненко. Курс органической химии Часть I. Алифатические соединения. – Москва.: Издательство «Высшая школа», 1976. – 448 с.

8. Г. И. Шор, В.А. Винокуров, И. А. Голубева. Производство и применение присадок к нефтепродуктам в новых условиях хозяйствования. Под ред. И. Г. Фукса. – Москва.: Издательство «Нефть и газ», 1996.- 44 с.

9. А.С. (СССР). 152526, кл. С 10L 1/26. 1963.

10. Патент РФ 2032708, кл. С 10 L 1/18. 1995,

11. К.К. Панок, И.А. Рагозин. Словарь по топливам, маслам, смазкам, присадкам и специальным жидкостям.- Москва.: Издательство «Химия», 1975. – 326 с.

12. Патент РФ 2064965, Кл. С 10 L 1/18, 1996,

13. Патент СССР 461512 кл. С 10 L 1/18, 1975

14. Патент 2078118 кл. С 10 L 1/18, 1997

15. Патент РФ 2184767 Кл. С 10 L 1/18, 2002С.

16. Н. Онойченко. Применение оксигенатов при производстве перспективных автомобильных бензинов. - Москва.: Издательство «Техника» ООО «Тума Групп» 2003. – 64 с.

17. А. М. Данилов. Применение присадок в топливах. – Москва.: Издательство «Мир», 2005.-288с., ил.

18. А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов. Начала органической химии. Книга первая.- Москва.: Издательство «Химия», 1974.-624с.

19. А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов. Начала органической химии. Книга вторая.- Москва.: Издательство «Химия», 1974.-744с.

20. Дж. Робертс, М. Касерио. Основа органической химии. Том 1. – Москва.: Издательство «Мир», 1978. – 848 с.

21. Дж. Робертс, М. Касерио. Основа органической химии. Том 2. – Москва.: Издательство «Мир», 1978. – 888 с.

22. Ф. Керн , Р. Сандберг. Углубленный курс органической химии. Книга 1. структура и механизмы. – Москва.: Издательство «Химия», 1981. – 520с.

23. Дж. Марч. Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. Том 1. – Москва.: Издательство «Мир», 1987.- 384с.

24. Дж. Марч. Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. Том 3. – Москва.: Издательство «Мир», 1987.- 464с.

25. К. Ингольд. Теоретические основы органической химии. – Москва.: Издательство «Мир», 1973. – 1056с.

26. Ж. Матье, Р. Панико. Курс теоретических основ органической химии. – Москва.: Издательство «Мир», 1975. – 556с.

27. Изв. АН СССР. Сер. Хим., 1978. №9, с 2134-2136.

28. Изв. АН СССР. Сер. Хим., 1980. №2, с 421-424.

29. Изв. АН СССР. Сер. Хим., 1980. №4, с 942-943.

30. Изв. АН СССР. Сер. Хим., 1981. №9, с 2008-2014.

31. Изв. АН СССР. Сер. Хим., 1993. №7, с 1321.

32. Координационная химия, 1994, том 20, №4, с. 311-317.

33. Краткая химическая энциклопедия. Ред. кол. И. Л. Кнунянц (отв. ред.) и др. т. 1 - М., «Советская энциклопедия», 1961. т. (Энциклопедии. Словари. Справочники). т. 1. А-Е. 1961. 1262 стб. с илл.

34. А. М. Беркенгейм. Химия и технология синтетических лекарственных средств. – Москва.: ОНТИ Главная редакция химической литературы, 1935. – 642с.

35. Перевалова Э. Г., Решетова М. Д., Грандберг К. И. Железоорганические соединения. Ферроцен. – М.: Наука, 1983. – 544 с. (Серия «Методы элементоорганической химии»)

36. Швицер Ю. Производство химико-фармацевтических и технохимических препаратов, пер. с нем., М.-Л., 1934.

37. Препаративная органическая химия. Издание 2-е, М., Госхимиздат. 1964.

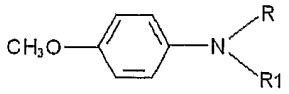
38. Агрономов А. Е., Шабаров Ю. С. Лабораторные работы в органическом практикуме. Изд. 2-е, пер. и доп. М. «Химия», 1974 г. 376с., 18 табл., 113 рис.

39. Chemistri of carbon compaunds, ed. By E. H. Rodd, v. 3, pt. A. Amst. [a. o.], 1954, p. 452.

40. Нестероидные обезболивающие противовоспалительные средства.— К.: Вища школа, 1996.— 128 с.

Формула изобретения.

1. Новые соединения N-метил- или N,N-диметил-, или N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилин общей формулы I, обладающие высокоэффективными антидетонационными свойствами, для создания на их основе высокооктановых углеводородных горючих (топлив).



I

при R = – CH3; R1 = – H соответствует соединению (веществу) N-метил-пара-метоксианилину (N-монометил-пара-метоксианилин, N-метил-пара-анизидин, N-метил-пара-аминоанизол);

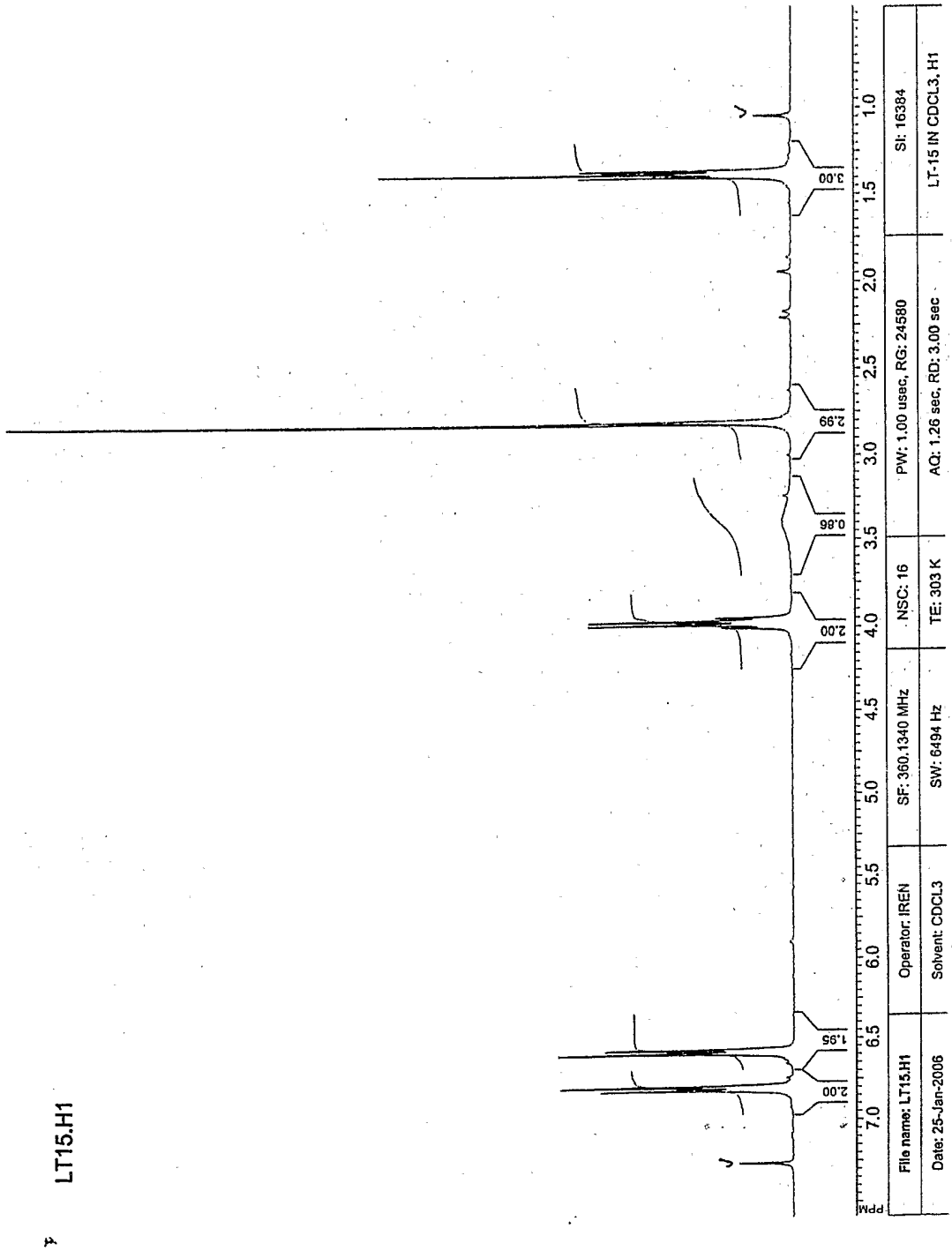
при R = R1 = – CH3 соответствует соединению (веществу) N,N-диметил-пара-метоксианилину (N,N-диметил-пара-анизидин, N,N-диметил-пара-аминоанизол);

при R = – CH3; R1 = – C(=O)CH3 соответствует соединению (веществу) N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилину(N-метилацетил-пара-анизидин, N-метил-N-ацетил-пара-анизидин, N-метил-N-ацетил-пара-аминоанизол).

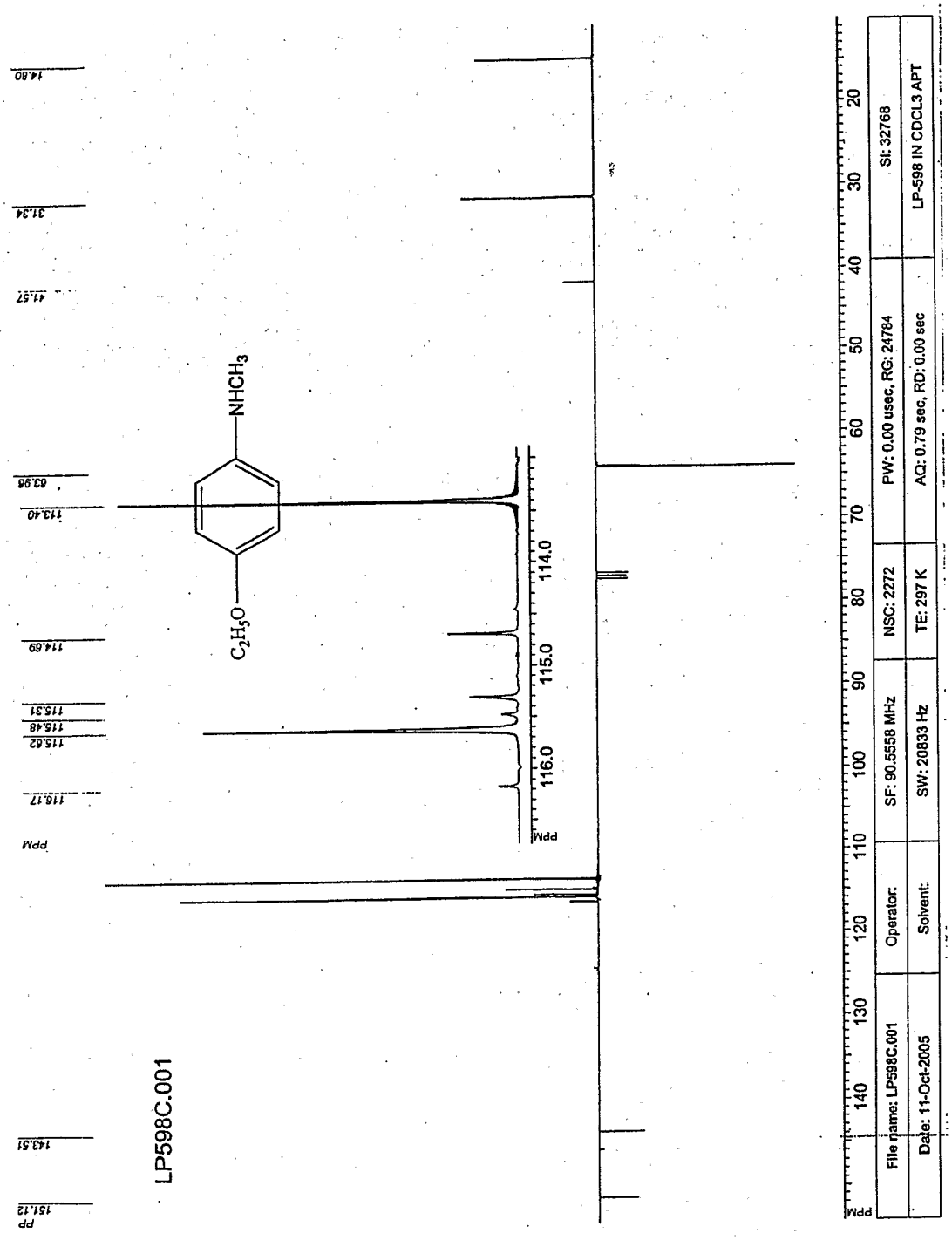
2. Пара-метоксианилин (пара-анизидин, пара-аминоанизол) и/или N-ацетил-пара-метоксианилин (N-ацетил-пара-анизидин, метацетин), и/или N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилин (N-метилацетил-пара-анизидин), и/или N-метил-пара-метоксианилин (N-метил-пара-анизидин), и/или N,N-диметил-пара-метоксианилин (N,N-диметил-пара-анизидин) в индивидуальном виде или их смеси как компоненты, присадки (добавки) или/и синергенты без или с оксигенатами эффективно повышающие стойкость углеводородных горючих (топлив) к детонации для создания на их основе высокооктановых топливных композиций (составов, рецептур).

3. Высокооктановые топливные композиции (составы, рецептуры), отличающиеся тем, что в качестве компонентов, присадок (добавок), для повышения октанового числа углеводородных горючих (топлив) используются (применяются) пара-метоксианилин (пара-анизидин, пара-аминоанизол) и/или N-ацетил-пара-метоксианилин (N-ацетил-пара-анизидин, метацетин), и/или N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилин (N-метилацетил-пара-анизидин), и/или N-метил-пара-метоксианилин (N-метил-пара-анизидин), и/или N,N-диметил-пара-метоксианилин (N,N-диметил-пара-анизидин) индивидуальные или их смеси взятые в массовых соотношениях 0-100% и 0,1-30% по отношению к углеводородным горючим (топливам).

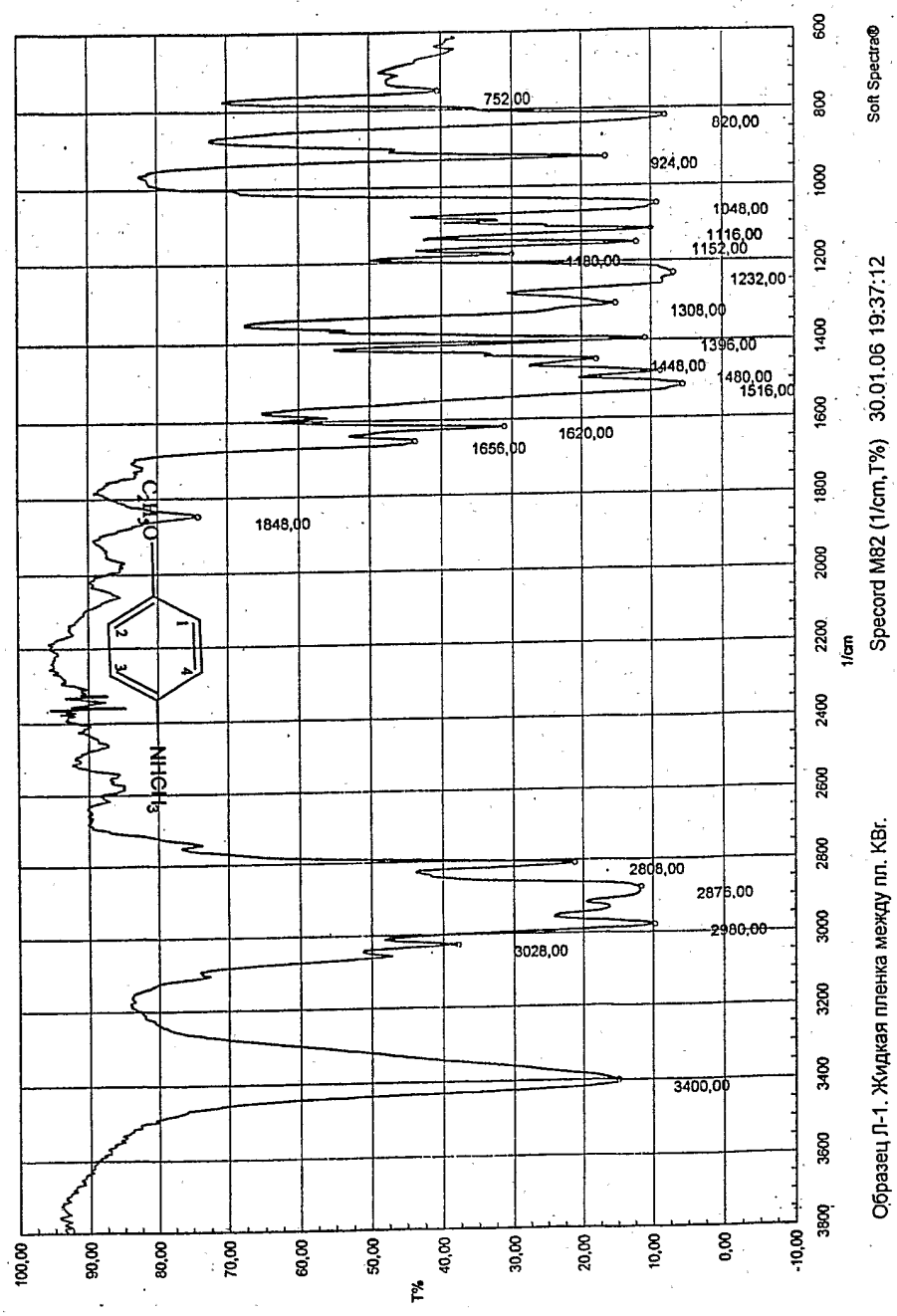
4. Высокооктановые топливные композиции (составы, рецептуры) отличающиеся тем, что в качестве компонентов (добавок), для повышения октанового числа углеводородных горючих (топлив) используются пара-метоксианилин (пара-анизидин, пара-аминоанизол) и/или N-ацетил-пара-метоксианилин (N-ацетил-пара-анизидин, метацетин), и/или N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилин (N-метилацетил-пара-анизидин), и/или N-метил-пара-метоксианилин (N-метил-пара-анизидин), и/или N,N-диметил-пара-метоксианилин (N,N-диметил-пара-анизидин) индивидуальные или их смеси взятые в массовых соотношениях 0-95% и оксигенаты до 100% соответственно и 0,1-30% по отношению к углеводородным горючим (топливам).


LT15.H1
1.95
2.00
2.00
0.86
2.99
3.00
PPM
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
File name: LT15.H1
Operator: IREN
SF: 360.1340 MHz
NSC: 16
PW: 1.00 usec, RG: 24580
SI: 16384
Date: 25-Jan-2006
Solvent: CDCL3
SW: 6494 Hz
TE: 303 K
AQ: 1.26 sec, RD: 3.00 sec
LT-15 IN CDCL3, H1

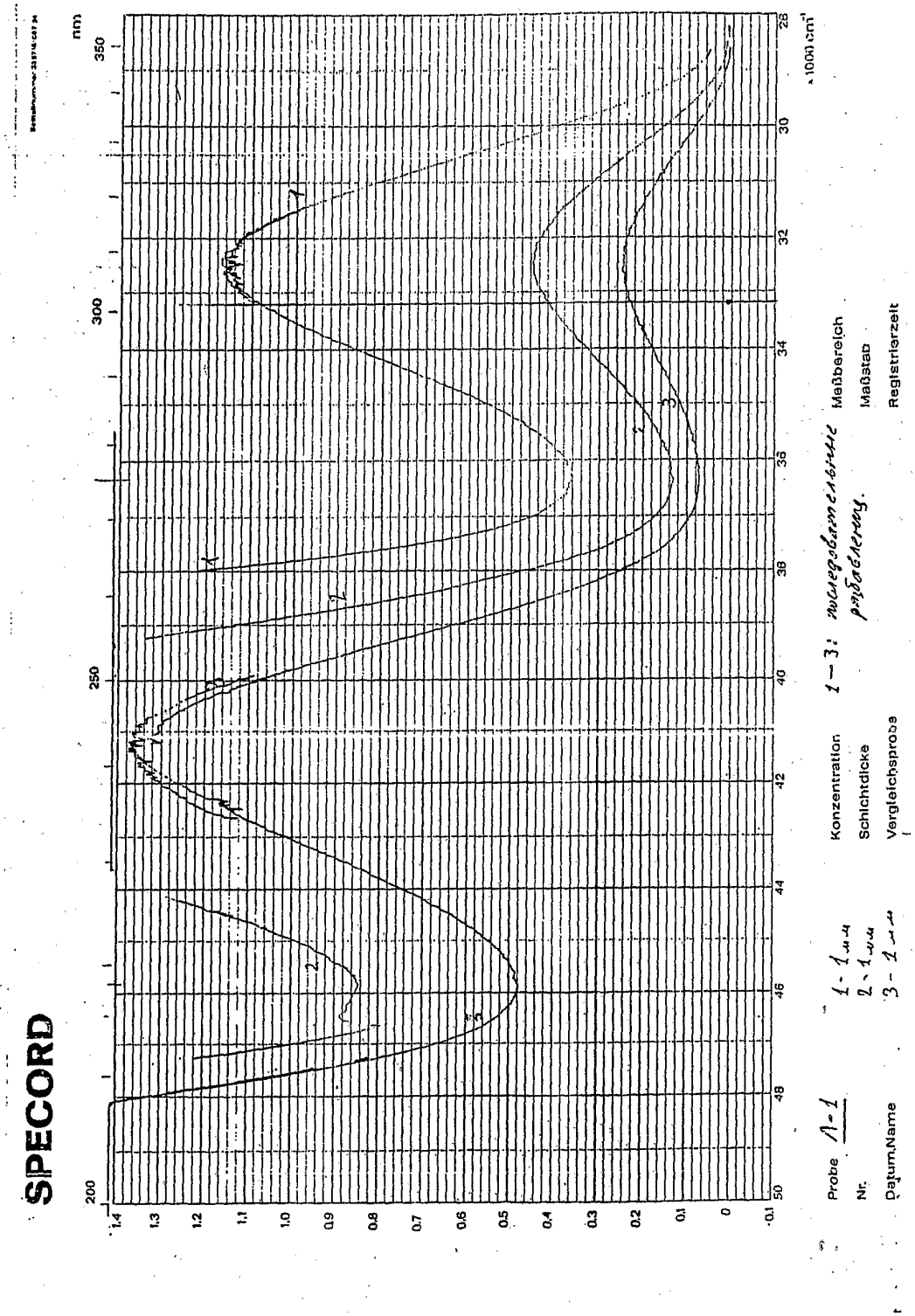
Фиг. 1


LP598C.001
NHCH3
C2H5O
PPM
File name: LP598C.001
Date: 11-Oct-2005
Operator:
Solvent:
SF: 90.5558 MHz
SW: 20833 Hz
NSC: 2272
TE: 297 K
PW: 0.00 usec, RG: 24784
AQ: 0.79 sec, RD: 0.00 sec
SI: 32768
LP-598 IN CDCL3 APT

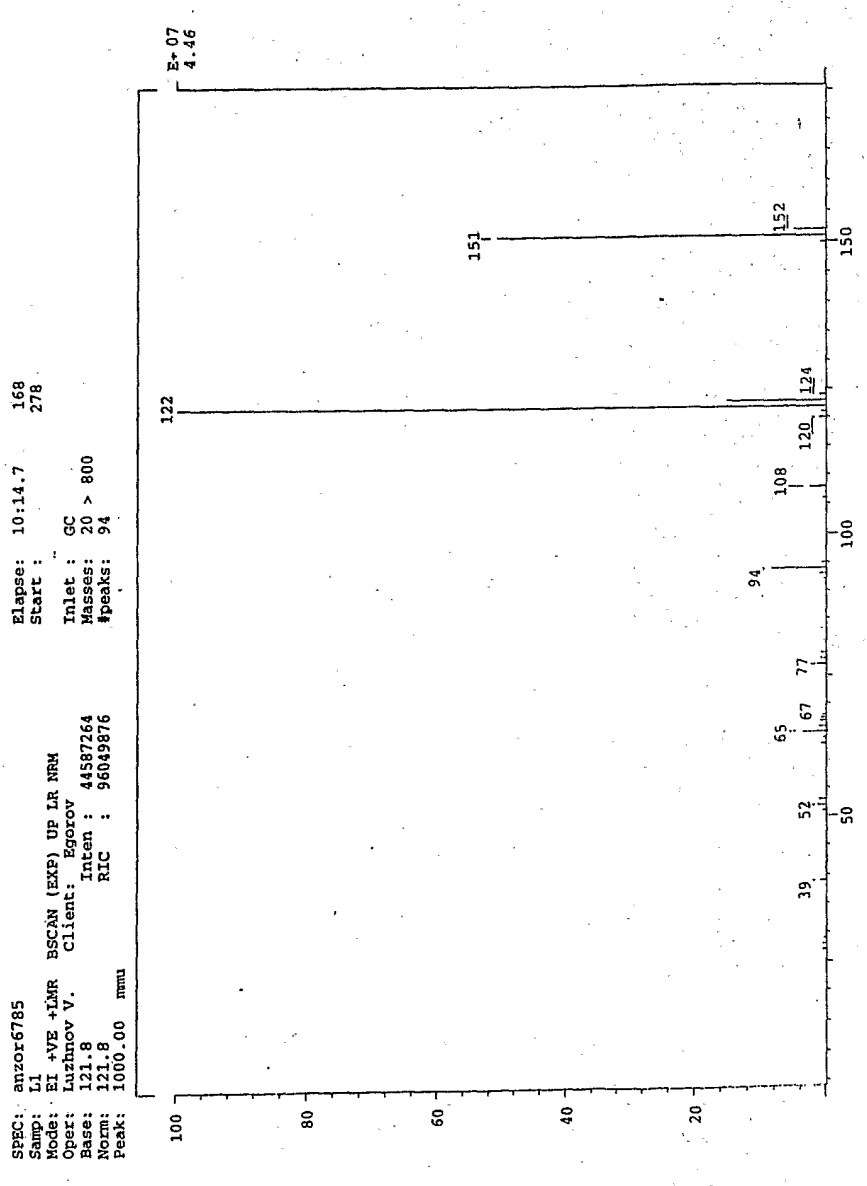
Фиг. 2


752,00
820,00
924,00
1048,00
1116,00
1152,00
1180,00
1232,00
1308,00
1396,00
1448,00
1480,00
1516,00
1620,00
1656,00
1848,00
2808,00
2875,00
2980,00
3028,00
3400,00
T%
1/cm
Specord M82 (1/cm,T%) 30.01.06 19:37:12
Soft Spectra®
Образец Л-1. Жидкая пленка между пл. KBr.

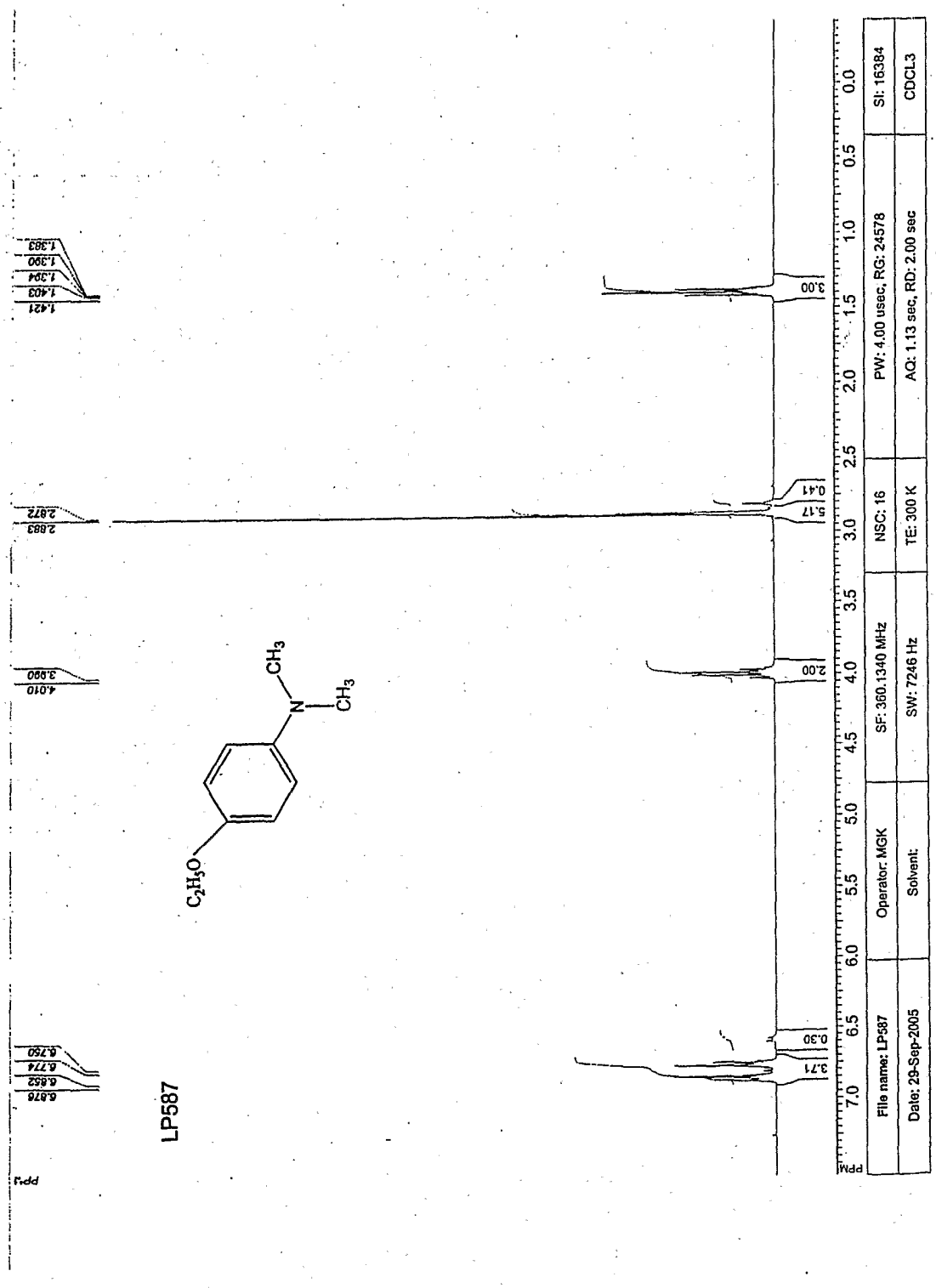
Фиг. 3


SPECORD
nm
200
250
300
350
1.4
1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
-0.1
50
48
46
44
42
40
38
36
34
32
30
28
x 1000 cm⁻¹
Probe Л-1
Nr.
Datum,Name
1 - 1 мм
2 - 1 мм
3 - 1 мм
Konzentration
Schichtdicke
Vergleichsprobe
1 — 3: последовательные разбавления.
Maßbereich
Maßstab
Registrierzeit

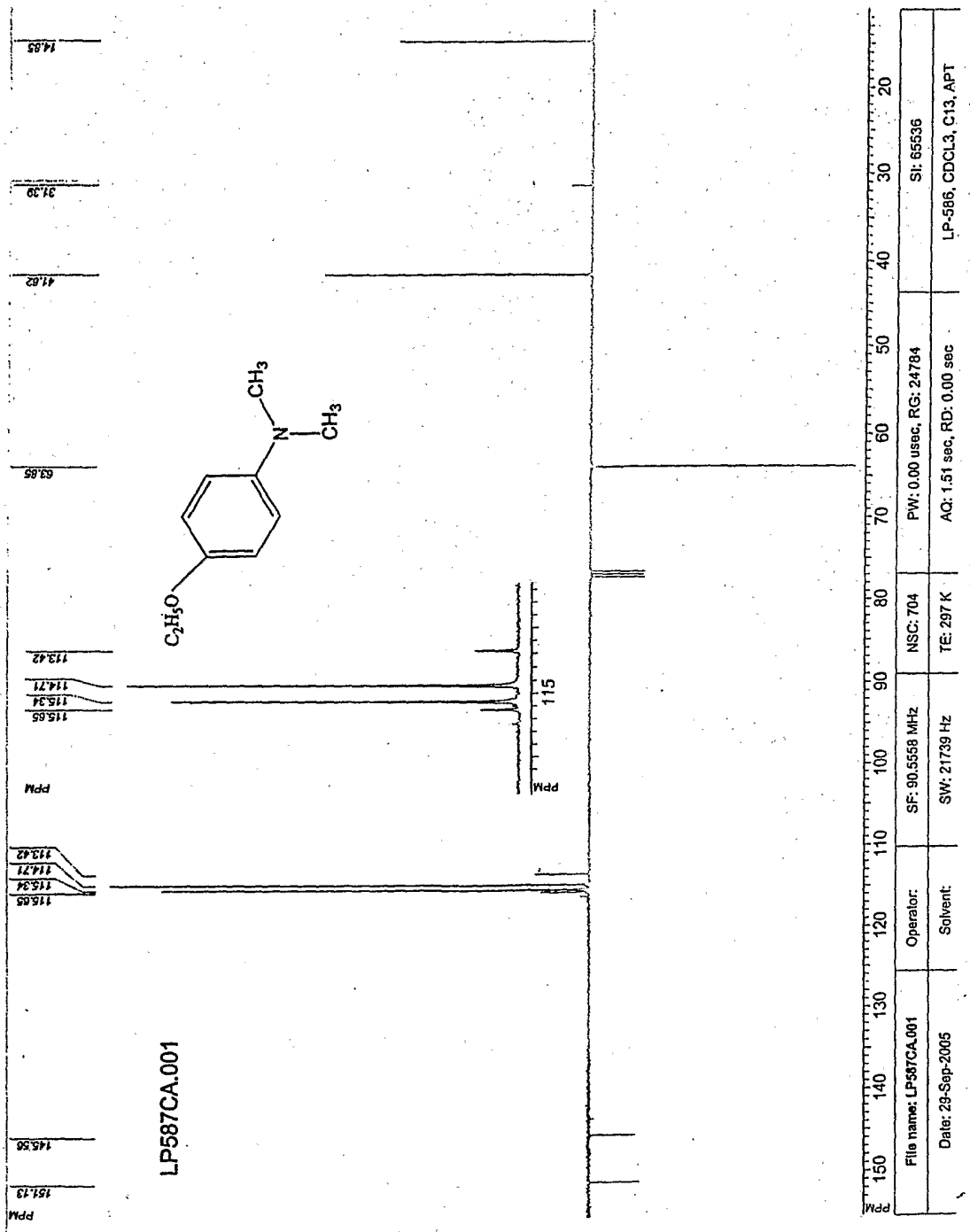
Фиг. 4


SPEC: anzor6785
Samp: L1
Mode: EI +VE +LMR BSCAN (EXP) UP LR NRM
Oper: Luzhnov V. Client: Egorov
Base: 121.8 Inten : 44587264
Norm: 121.8 RIC : 96049876
Peak: 1000.00 mmu
Elapse: 10:14.7
Start :
Inlet : GC
Masses: 20 > 800
#peaks: 94
E+07
4.46
122
151
152
124
120
108
94
77
67
65
52
39
100
80
60
40
20
150
100
50

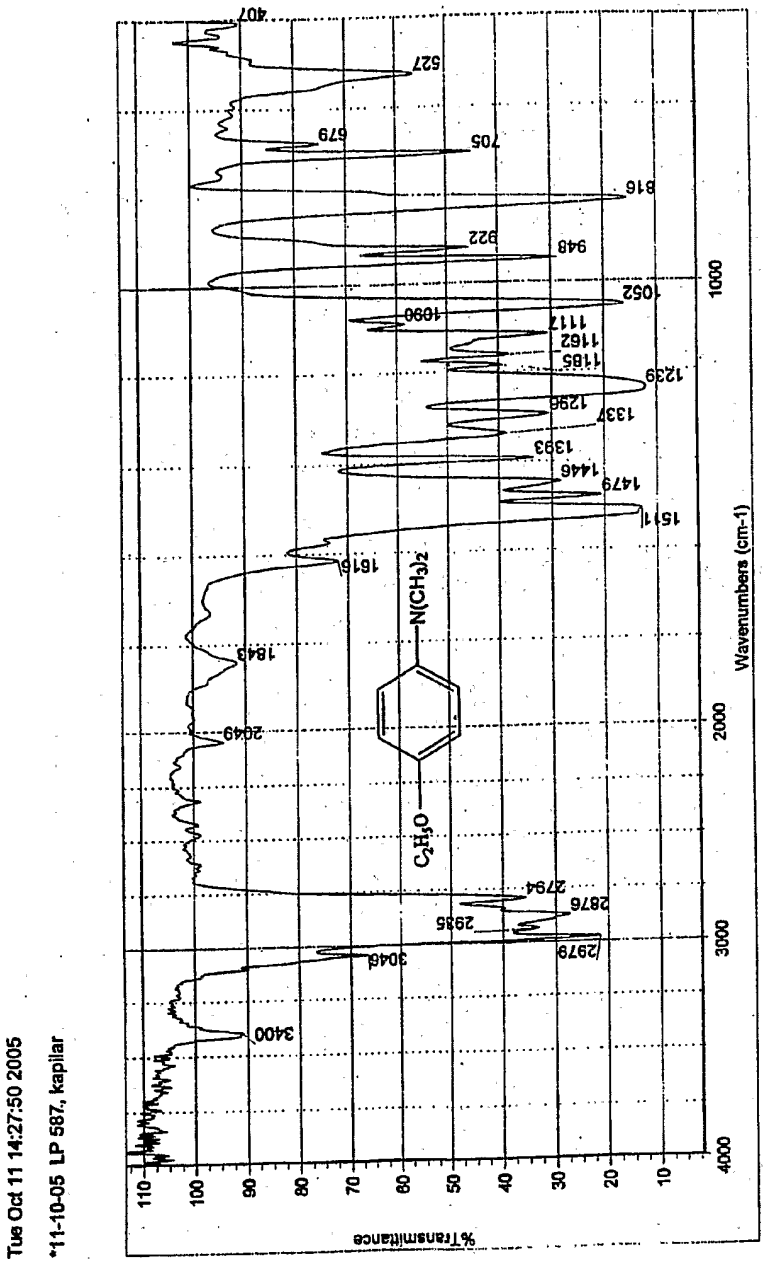
Фиг. 5


LP587
C_2H_5O
CH_3
CH_3
N
6.876
6.852
6.774
6.750
4.010
3.990
2.883
2.872
1.421
1.403
1.394
1.390
1.383
3.00
0.41
5.17
2.00
0.30
3.71
ppm
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
File name: LP587
Operator: MGK
SF: 360.1340 MHz
NSC: 16
PW: 4.00 usec, RG: 24578
SI: 16384
Date: 29-Sep-2005
Solvent:
SW: 7246 Hz
TE: 300 K
AQ: 1.13 sec, RD: 2.00 sec
CDCL3

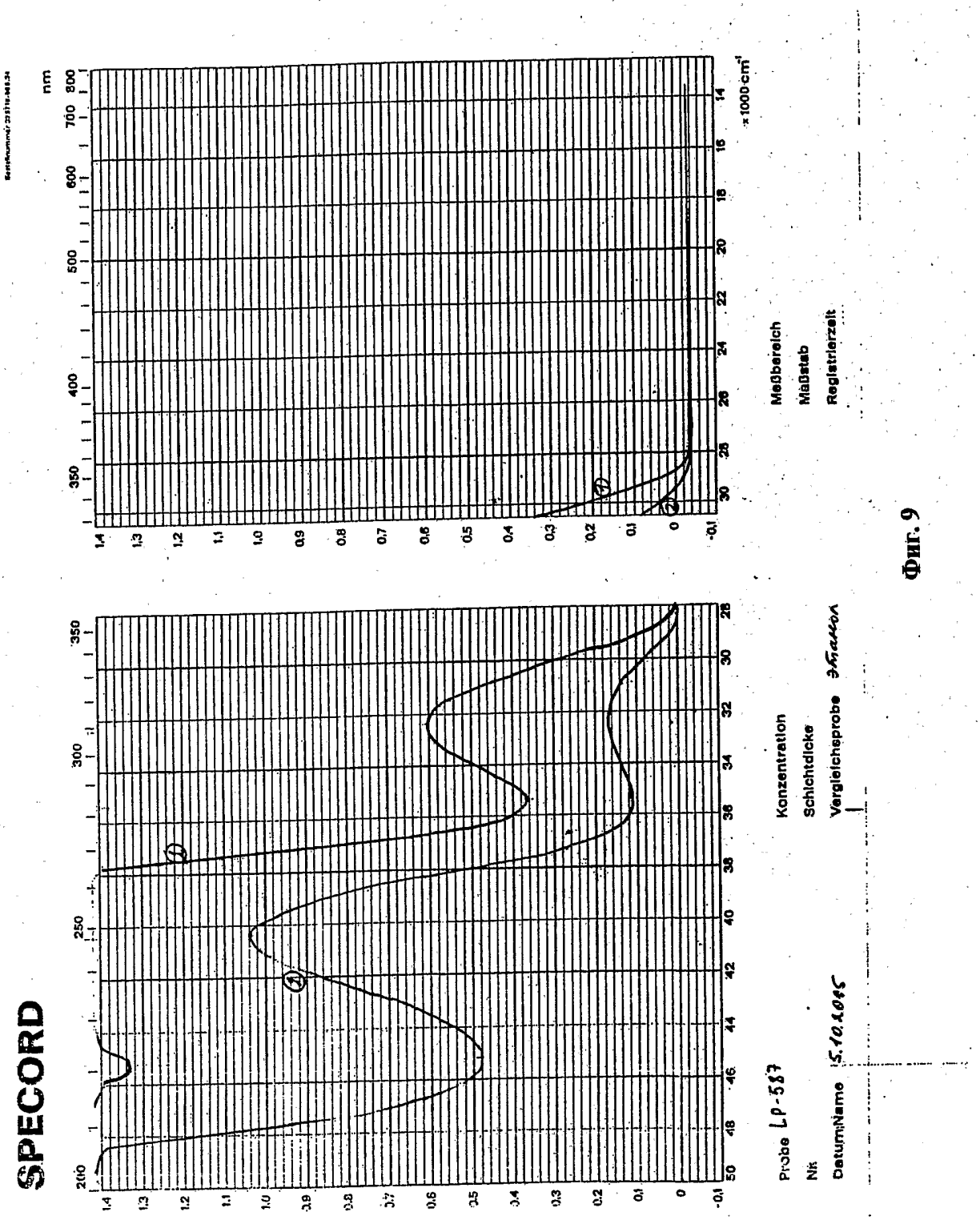
Фиг. 6


LP587CA.001
C_2H_5O
CH_3
CH_3
N
14.85
31.39
41.62
63.85
113.42
114.71
115.34
115.65
145.56
151.13
PPM
115
File name: LP587CA.001
Operator:
SF: 90.5558 MHz
NSC: 704
PW: 0.00 usec, RG: 24784
SI: 65536
Date: 29-Sep-2005
Solvent:
SW: 21739 Hz
TE: 297 K
AQ: 1.51 sec, RD: 0.00 sec
LP-586, CDCL3, C13, APT

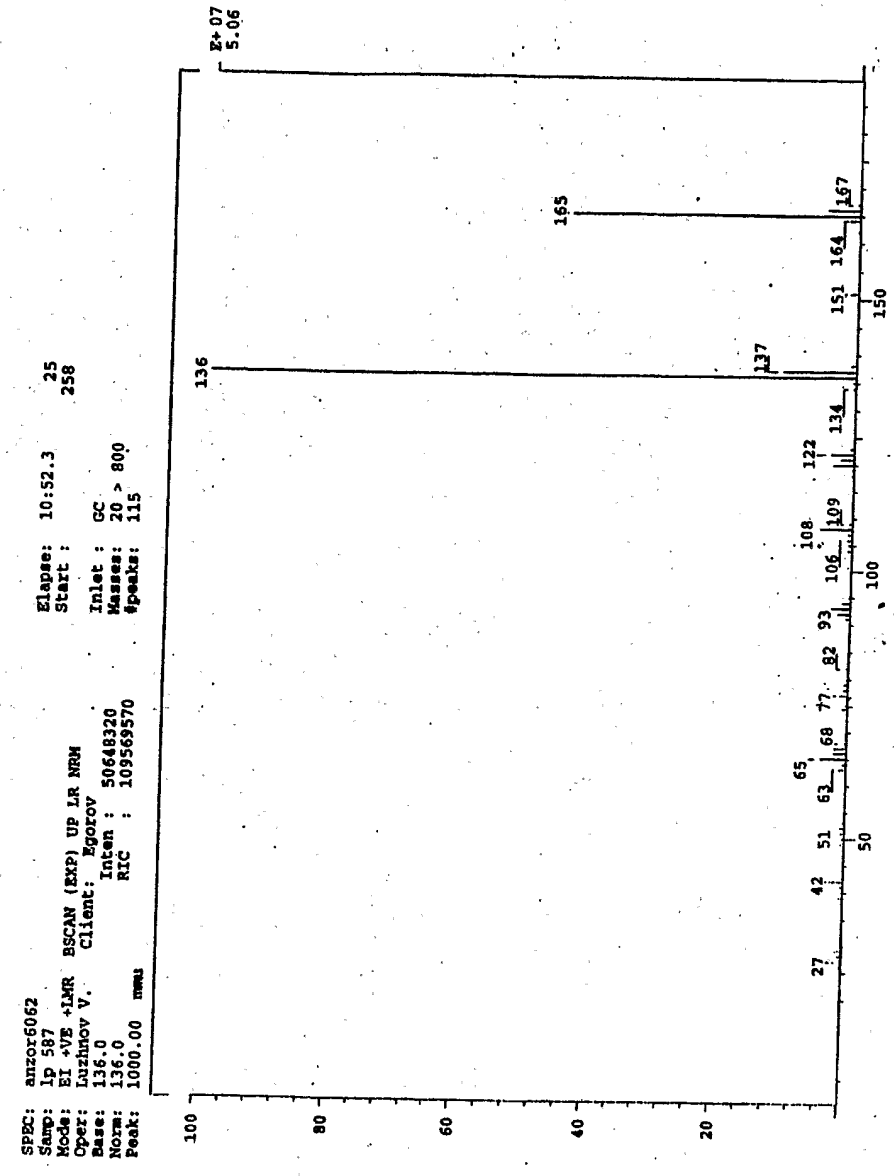
Фиг. 7


Tue Oct 11 14:27:50 2005
*11-10-05 LP 587, kapilar
%Transmittance
Wavenumbers (cm-1)
4000
3000
2000
1000
3046
3400
2979
2935
2876
2794
2049
1843
1615
1511
1479
1446
1393
1337
1296
1239
1185
1162
1112
1090
1052
948
922
816
705
679
527
407
N(CH3)2
C2H5O

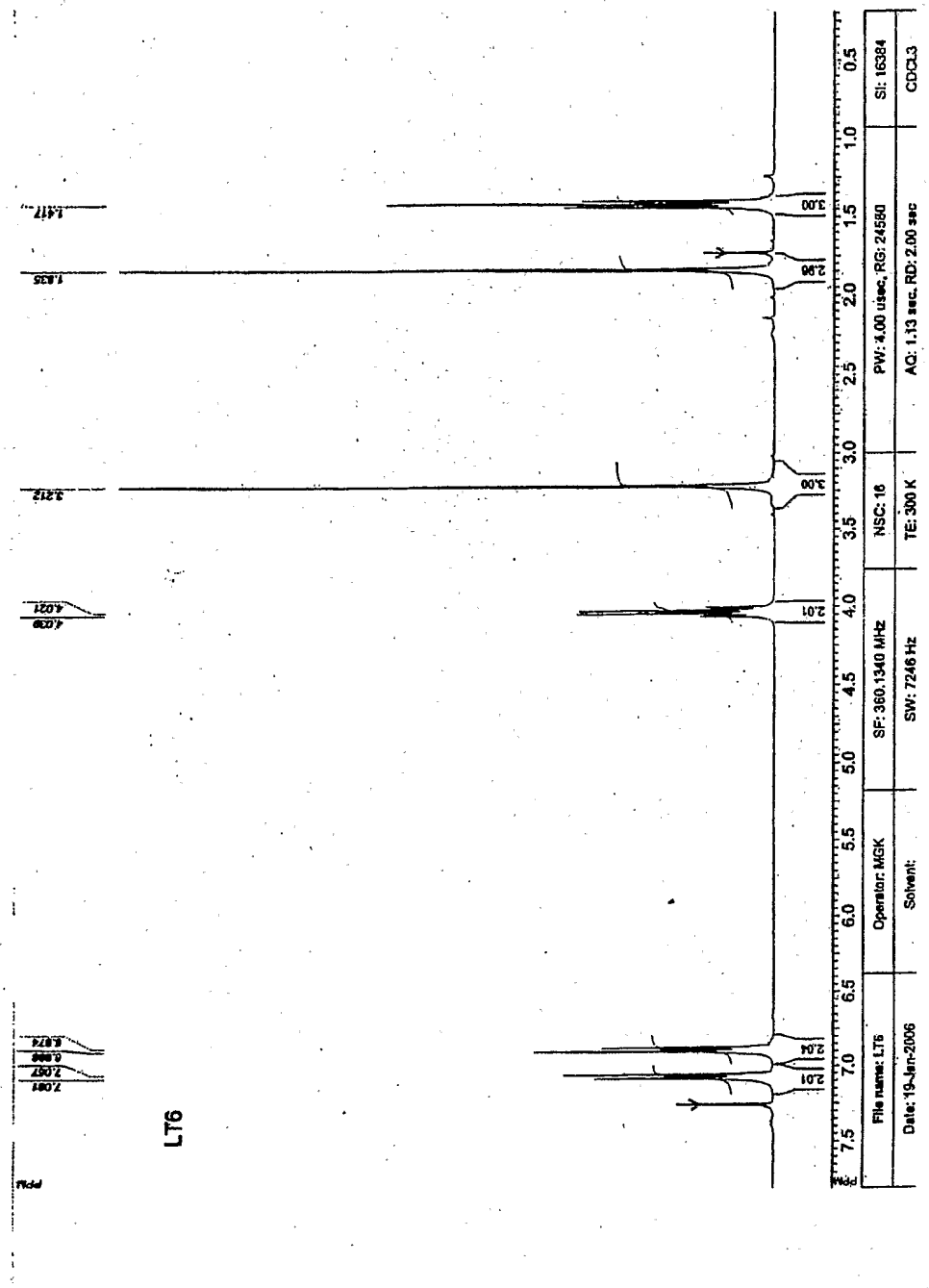
Фиг. 8


SPECORD
nm
x1000 cm⁻¹
Meßbereich
Maßstab
Registrierzeit
Konzentration
Schichtdicke
Vergleichsprobe
Probe LP-587
Nr.
Datum/Name 15.10.2005

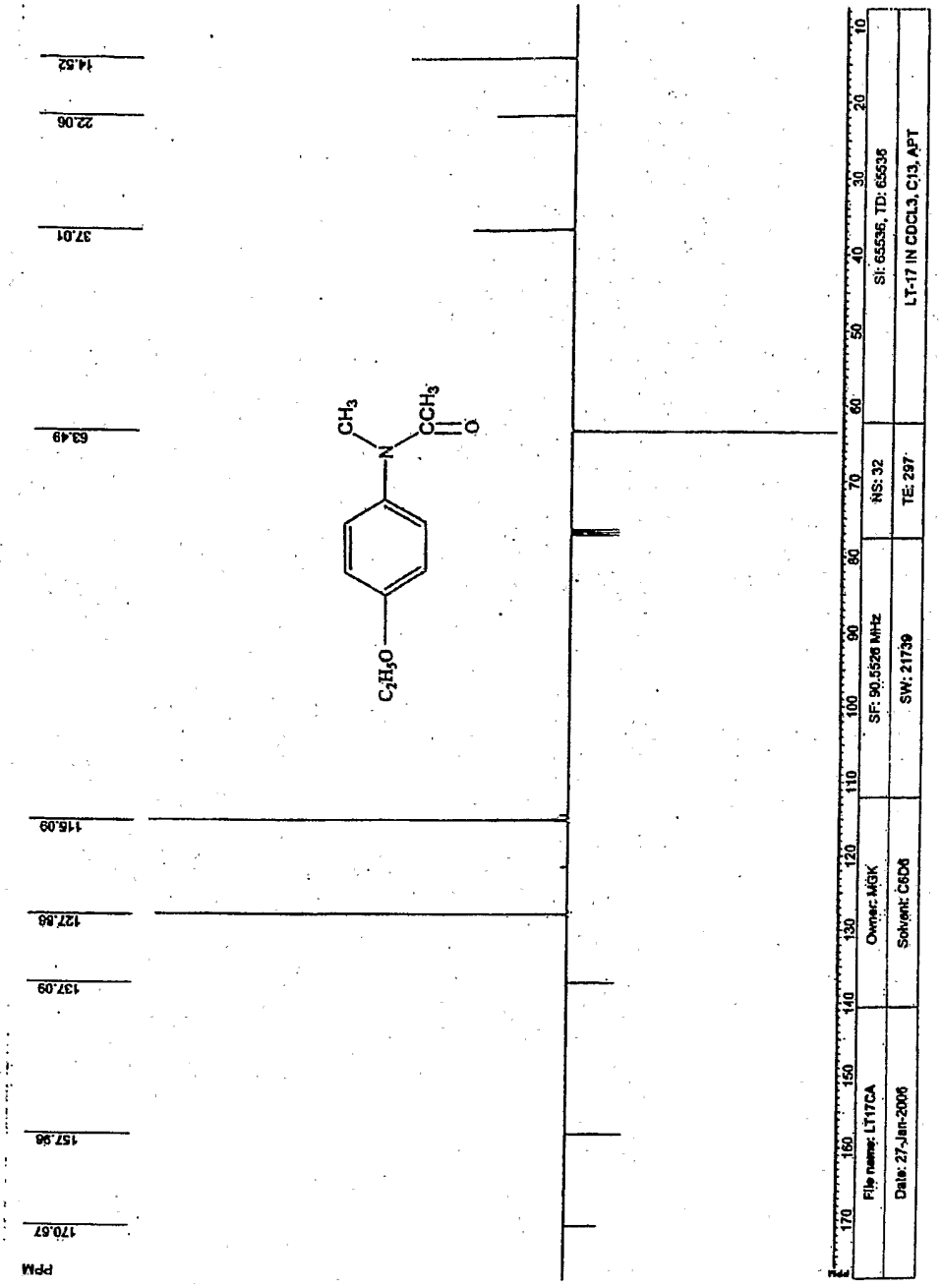
Фиг. 9


SPEC: anzor6062
Samp: lp 587
Mode: EI +VE +LMR BSCAN (EXP) UP LR NRM
Oper: Luzhnov V. Client: Egorov
Base: 136.0 Intan : 50648320
Norm: 136.0 RIC : 109569570
Peak: 1000.00 mmu
Elapse: 10:52.3 25
Start : 258
Inlet : GC
Masses: 20 > 800
Speaks: 115
E+ 07
5.06
136
137
165
167
164
151
150
134
122
109
108
106
100
93
82
77
68
65
63
51
50
42
27
100
80
60
40
20

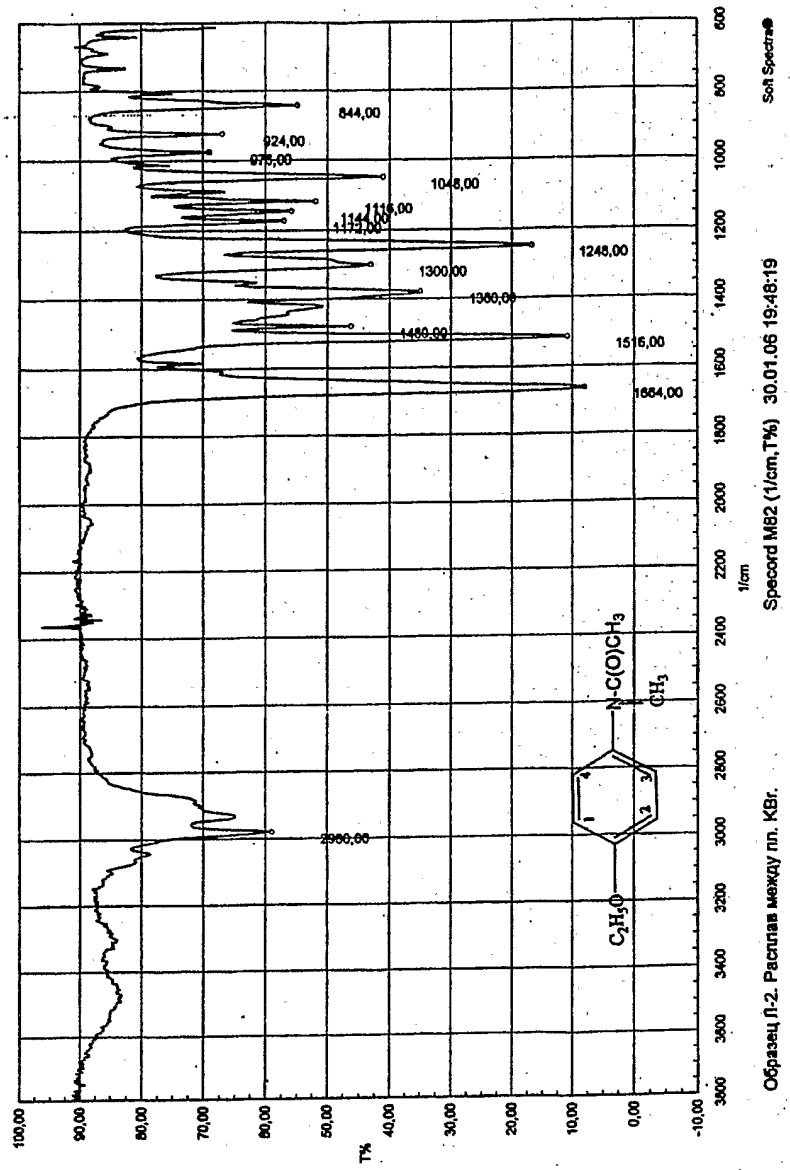
Фиг. 10


LT6
File name: LT6
Operator: MGK
SF: 360.1340 MHz
NSC: 16
PW: 4.00 usec, RG: 24580
SI: 16384
Date: 19-Jan-2006
Solvent:
SW: 7246 Hz
TE: 300 K
AQ: 1.13 sec, RD: 2.00 sec
CDCL3
3.00
2.96
3.00
2.01
2.04
2.01

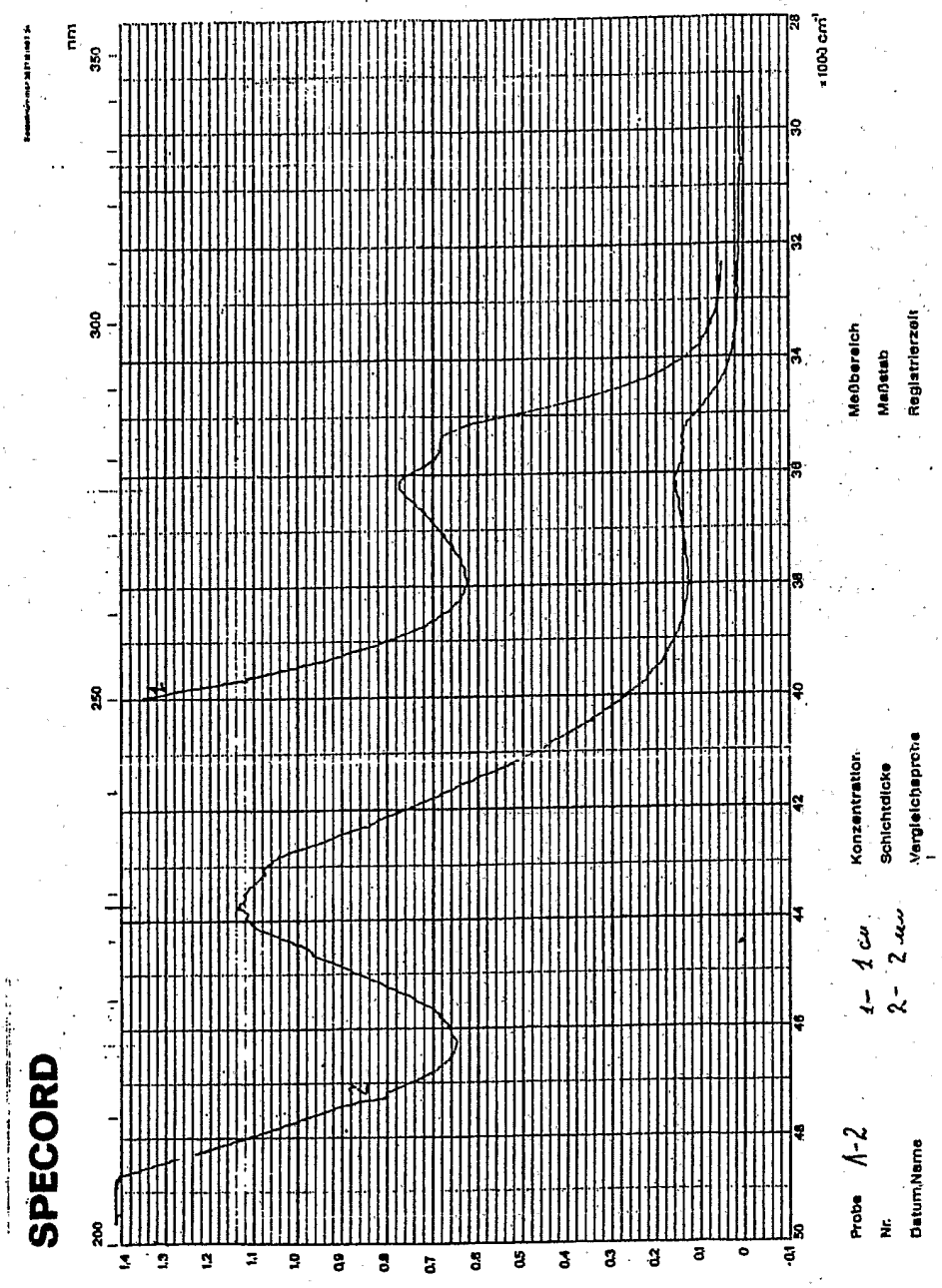
Фиг. 11


14.52
22.06
37.01
63.49
116.09
127.86
137.09
157.96
170.67
PPM
CH3
N
CCH3
O
C2H5O
File name: LT17CA
Owner: MGK
Solvent: C6D6
Date: 27-Jan-2006
SF: 90.5526 MHz
SW: 21739
NS: 32
TE: 297
SI: 65536, TD: 65536
LT-17 IN CDCL3, C13, APT

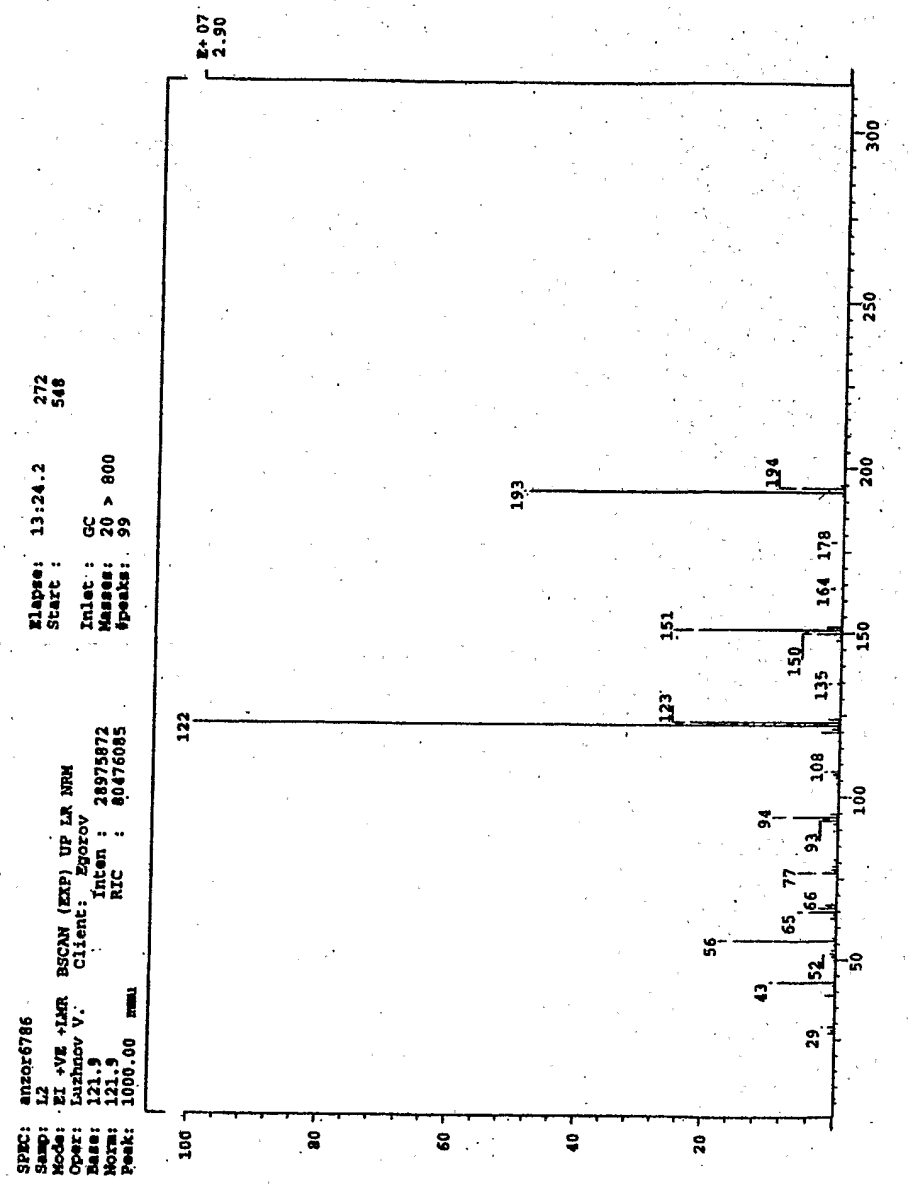
Фиг. 12


844,00
924,00
979,00
1045,00
1116,00
1144,00
1173,00
1248,00
1300,00
1380,00
1450,00
1516,00
1664,00
2980,00
100,00
90,00
80,00
70,00
60,00
50,00
40,00
30,00
20,00
10,00
0,00
-10,00
T%
3600
3400
3200
3000
2800
2600
2400
2200
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
1/cm
Specord M82 (1/cm,T%) 30.01.06 19:48:19
Soft Spectra
Образец П-2. Расплав между пл. KBr.
N-C(O)CH3
CH3
C2H5O

Фиг. 13


SPECORD
nm
350
300
250
200
1.4
1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
-0.1
28
30
32
34
36
38
40
42
44
46
48
50
x1000 cm⁻¹
Meßbereich
Maßstab
Registrierzeit
Konzentration
Schichtdicke
Vergleichsprobe
Probe
Nr.
Datum,Name
1- 1 см
2- 2 мм

Фиг. 14


SPEC: anzor6786
Samp: L2
Mode: EI +VE +LMR BSCAN (EXP) UP LR NRM
Oper: Luzhnov V. Client: Egorov
Base: 121.9 Inten : 28975872
Norm: 121.9 RIC : 80476085
Peak: 1000.00 mmu
Elapse: 13:24.2 272
Start : 548
Inlet : GC
Masses: 20 > 800
Speaks: 99
E+ 07
2.90
100
80
60
40
20
29
43
52
56
65
66
77
93
94
108
122
123
135
150
151
164
178
193
194
50
100
150
200
250
300

Фиг. 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/RU 2006/000426

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

see supplemental sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C 217/82. 235/25. C10L 1/223. 1/224

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Chem. Abstr., RUPAT, EAPATIS, Esp@cenet, PAJ, USPTO, CIPO, DEPATIS, PCT Online

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 953169 A (DR. FERDINAND QUINT) 29.11.1956, example 4	1-2
X	US 2833753 A (H.D. JUSTI & SON, INC.) 06.05.1958, table 4, joint 10	1-2
X	EP 1048296 A1 (FUJISAWA PHARMACEUTICAL CO., LTD.) 02.11.2000, page 15, example 2	1-2
X Y	JEROME E. BROWN et al. Mechanism of aromatic amine antiknock action. Industrial & Engineering Chemistry. 1995, v. 47, No. 10, pp. 2141-2146, table 1, column 2, paragraph 2	2-3 4
X	WO 2005/087901 A2 (THE ASSOCIATED OCTEL COMPANY LIMITED) 22.09.2005, the abstract, claim 22	2-3
Y	RU 2184767 C1 (AVETISYAN VLADIMIR EVGENEVICH et al.) 10.07.2002, the claims	4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 January 2007 (17.01.2007)	25 January 2007 (25.01.2007)
Name and mailing address of the ISA/ Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 2006/000426

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4973336 A (JEAN-LOUIS G. GHEYSENS) 27.11.1990, the abstract, claims 1-2	2-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/RU 2006/000426

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 217/82 (2006.01)
C07C 235/24 (2006.01)
C10L 1/223 (2006.01)
C10L 1/224 (2006.01)

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка № PCT/RU 2006/000426

A. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

см. дополнительный лист

Согласно Международной патентной классификации (МПК) или национальной классификации и МПК

B. ОБЛАСТИ ПОИСКА:

Проверенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК-8:

C07C 217/82, 235/25, C10L 1/223, 1/224 ***C07C 235/24***

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, поисковые термины):

Chem. Abstr., RUPAT, EAPATIS, Esp@cenet, PAJ, USPTO, CIPO, DEPATIS, PCT Online

C. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
X	DE 953169 A (DR. FERDINAND QUINT) 29.11.1956, пример 4	1-2
X	US 2833753 A (H.D. JUSTI & SON, INC.) 06.05.1958, табл. 4, соед. 10	1-2
X	EP 1048296 A1 (FUJISAWA PHARMACEUTICAL CO., LTD.) 02.11.2000, с. 15, пример 2	1-2
X Y	JEROME E. BROWN et al. Mechanism of aromatic amine antiknock action. Industrial & Engineering Chemistry. 1995, v. 47, No. 10, pp. 2141-2146, табл. 1, кол. 2, абзац 2	2-3 4
X	WO 2005/087901 A2 (THE ASSOCIATED OCTEL COMPANY LIMITED) 22.09.2005, реферат, формула п. 22	2-3
Y	RU 2184767 C1 (АВЕТИСЯН ВЛАДИМИР ЕВГЕНЬЕВИЧ и др.) 10.07.2002, формула	4

X последующие документы указаны в продолжении графы C. ☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении

* Особые категории ссылочных документов:

A документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным

E более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее

L документ, подвергающий сомнению притязание (я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано)

O документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д.

P документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета

T более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение

X документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности

Y документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста

& документ, являющийся патентом-аналогом

Дата действительного завершения международного поиска:	Дата отправки настоящего отчета о международном поиске:
17 января 2007 (17.01.2007)	25 января 2007 (25.01.2007)

Наименование и адрес Международного поискового органа	Уполномоченное лицо:
Федеральный институт промышленной собственности РФ,123995, Москва, Г-59, ГСП-5, Бережковская наб., 30,1 Факс: 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА	С. Крылова С. Полякова Телефон № 240-25-91

Форма PCT/ISA/210 (второй лист)(апрель 2005)

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №
PCT/RU 2006/000426

С. (продолжение) ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
X	US 4973336 A (JEAN-LOUIS G. GHEYSENS) 27.11.1990, реферат, формула п.п. 1-2	2-3

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №
PCT/RU 2006/000426

КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ

C07C 217/82 *(2006.01)*
C07C 235/24 *(2006.01)*
C10L 1/223 *(2006.01)*
C10L 1/224 *(2006.01)*