

Д. А. Душамов, Н. С. Мухамедов, Н. А. Алиев, Х. М. Бобокулов,
М. Г. Левкович, Н. Д. Абдуллаев

БЕНАЗОЛЫ

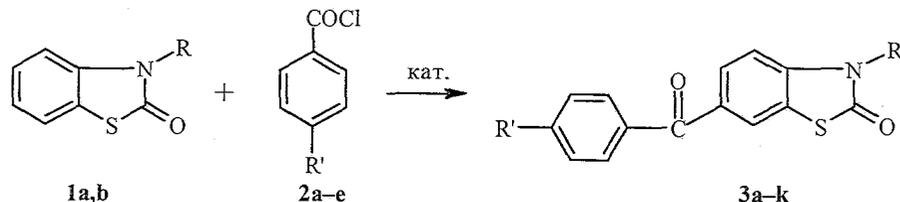
2*. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ И 4-ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОИЛХЛОРИДОВ ПРИ АЦИЛИРОВАНИИ БЕНЗОТИАЗОЛИН-2-ОНОВ

Установлен ряд относительной активности катализаторов и 4-замещенных бензоилхлоридов при ацилировании бензотиазолин-2-онов 4-замещенными бензоилхлоридами в присутствии FeCl_3 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AlCl_3 , ацетилацетоната железа, в зависимости от степени кислотности катализатора и электрофильности ацилирующего агента.

Ключевые слова: 6-ароилбензотиазолин-2-оны, бензоилхлориды, бензотиазолин-2-оны, кислоты Льюиса, ацилирование.

Ранее нами была показана возможность ацилирования бензотиазолин-2-онов [1] и бензоксазолин-2-онов [2, 3] хлорангидридами ароматических кислот с использованием малых количеств ZnCl_2 . В настоящей работе с целью выявления относительной активности катализаторов и 4-замещенных бензоилхлоридов изучено ацилирование бензотиазолин-2-онов (**1a,b**) 4-замещенными бензоилхлоридами (**2a-e**) в присутствии FeCl_3 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AlCl_3 и ацетилацетоната железа (ААЖ).

Обычно в реакциях ацилирования ход процесса определяется активацией ацилирующих агентов катализаторами [4]. Однако активность льюисовских кислот при использовании их каталитических количеств в реакциях ацилирования отличается от таковой в обычных реакциях с эквимольными и избыточными количествами катализаторов. Наиболее сильные льюисовские кислоты (AlCl_3) образуют прочные комплексы с продуктом реакции и не являются активными в каталитических количествах [5–7]. Лучшими катализаторами оказываются более слабые льюисовские кислоты, образующие достаточно активные комплексы с ацилирующими агентами, но дающие легко распадающиеся комплексы с продуктом реакции, что видно из наших данных (табл. 1).



1 a R = H, b R = Me; 2 a R' = H, b R' = Me, c R' = OMe, d R' = Br, e R' = NO₂; 3 a-e R = H, f-k R = Me; a, f R' = H; b, g R' = Me; c, h R' = OMe; d, j R' = Br; e, k R' = NO₂

* Сообщение 1 см. [1].

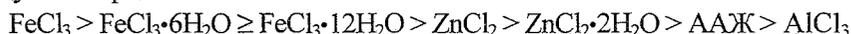
Условия бензоилирования бензотиазолин-2-она*

Катализатор	Зависимость выхода 6-бензоилбензотиазолин-2-она (3а) от времени, %					
	0.5 ч	1 ч	1.5 ч	2 ч	2.5 ч	3 ч
FeCl ₃	29	43	56	61	68	71
FeCl ₃ ·6H ₂ O	26	41	53	60	67	70
FeCl ₃ ·12H ₂ O	25	40	50	60	65	70
ZnCl ₂	16	27	45	47	56	61
FeCl ₃ ·2H ₂ O	15	23	43	45	53	55
AlCl ₃	Следы	Следы	3	5	6	8
ААЖ	5	7	10	15	20	40

* Соотношение реагентов 1а–2а–катализатор 1 : 1.2 : 1·10⁻², температура 200–205 °С.

Наибольшую каталитическую активность проявляет FeCl₃, меньшую – ZnCl₂ и ААЖ. По каталитической активности кристаллогидраты не уступают соответствующим безводным хлоридам металлов.

Вероятно, скорость образования комплекса бензоилхлорида с катализатором в начальной стадии больше у FeCl₃ из-за его большей кислотности по сравнению ZnCl₂. Меньшая скорость реакции в случае ZnCl₂ объясняется его меньшей комплексообразующей способностью и малой электрофильностью образуемого комплекса. Низкая каталитическая активность ААЖ в начальной стадии, вероятно, связана с наличием индукционного периода для перехода его в соответствующий хлорид [8–10]. Наименьшая активность AlCl₃, являющегося более сильной кислотой Льюиса, обусловлена прочностью его комплекса с продуктом реакции [11]. На основании изложенного выше катализаторы располагаются в следующий ряд относительной активности:



Обычно с увеличением электрофильности ацилирующего агента активность последнего возрастает [12–14], но данные [15, 16], указывают и на обратную зависимость.

Как показали наши исследования, 4-замещенные бензоилхлориды различаются по активности. По выходам 6-ароилбензотиазолин-2-онов (3а–к) (табл. 2) в отдельных реакциях, проведенных в идентичных условиях, 4-замещенные бензоилхлориды располагаются в следующий ряд относительной активности: 4-O₂NC₆H₄COCl > 4-BrC₆H₄COCl > C₆H₅COCl > > 4-CH₃C₆H₄COCl > 4-CH₃OC₆H₄COCl.

Как видно из отмеченного выше, при введении в бензольное кольцо ацилирующего агента электроноакцепторных заместителей (NO₂, Br) выход соответствующих соединений 3 увеличивается, а при введении электронодонорных (CH₃, OCH₃) – снижается.

Строение синтезированных соединений 3а–к доказано методами ИК, ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии и подтверждено данными элементного анализа.

В ИК спектрах соединений 3а–к характерными являются полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы в положениях 6 (1650–1670 см⁻¹) и неплоских деформационных колебаний СН 1,2,4-тризамещенного бензольного кольца (805–825 и 870–885 см⁻¹) (табл. 2).

Физико-химические характеристики соединений 3a–k

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °C (этанол)*	Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %)			ИК спектр, ν , cm^{-1}		Выход, %
		C	H	N		M ⁺	A ⁺	B ⁺	C=O	NH	
3a	C ₁₄ H ₉ NO ₂ S	–	–	–	209–211	–	–	–	–	–	68
3b	C ₁₅ H ₁₁ NO ₂ S	<u>67.12</u> 66.91	<u>4.27</u> 4.12	<u>5.41</u> 5.20	223–225	269 (38)	178 (100)	91 (100)	1660, 1715	3280	51
3c	C ₁₅ H ₁₁ NO ₃ S	<u>62.92</u> 63.15	<u>4.08</u> 3.89	<u>5.09</u> 4.91	235–236	285 (36)	178 (100)	107 (32)	1655, 1710	3290	46
3d	C ₁₄ H ₈ BrNO ₂ S	–	–	–	266–268	–	–	–	–	–	75
3e	C ₁₄ H ₈ N ₂ O ₄ S	<u>55.91</u> 56.00	<u>2.41</u> 2.69	<u>9.02</u> 9.13	241–243	300 (28)	178 (100)	122 (20)	1655, 1715	3300	82
3f	C ₁₅ H ₁₁ NO ₂ S	<u>67.22</u> 66.91	<u>3.92</u> 4.12	<u>4.98</u> 5.20	145–147**	269 (29)	192 (100)	77 (26)	1660, 1710	–	66
3g	C ₁₆ H ₁₃ NO ₂ S	<u>68.03</u> 67.84	<u>4.76</u> 4.62	<u>5.19</u> 4.94	139–141**	283 (31)	192 (100)	91 (22)	1660, 1710	–	56
3h	C ₁₆ H ₁₃ NO ₃ S	<u>63.96</u> 64.21	<u>4.69</u> 4.38	<u>4.27</u> 4.68	135–136**	299 (31)	192 (100)	107 (32)	1660, 1715	–	50
3j	C ₁₅ H ₁₀ BrNO ₂ S	–	–	–	131–133	–	–	–	–	–	79
3k	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₄ S	<u>57.51</u> 57.32	<u>2.93</u> 3.18	<u>9.04</u> 8.91	124–126	314 (22)	192 (100)	122 (23)	1665, 1710	–	88

* Т. пл. соединений 3a,d,j идентичны приведенным в работе [1].

** Растворитель – бензол.

В масс-спектрах соединений **3a–k** обнаружены пики молекулярных ионов и фрагментов $[(M^+-Ar)]^+$ (A) и Ar^+ (B), образующихся при разрыве связи $Ar-CO$ (табл. 2).

Спектры ЯМР соединений **3a–k** также подтверждают предложенную структуру. В ароматической части бензотиазолин-2-онового кольца наблюдаются дублеты протонов в положении 4 при 7.04–7.23 м. д. с *орто*-константой $J = 8.38$ Гц, дублет дублетов H-5 при 7.65–7.77 м. д. с *орто*- и *мета*-константами $J = 8.40$ и $J = 1.68$ Гц, соответственно, а также дублеты протонов в положении 7 при 7.80–7.94 м. д. с *мета*-константой $J = 1.68$ Гц. В ароматической части спектра ароильного остатка присутствуют 4 и 5 однопротонных мультиплетов при 7.26–7.76 м. д., а синглеты протонов метильной и метоксильной групп ароильного остатка проявляются при 2.37 и 3.46 м. д. соответственно. Протоны группы NH наблюдаются в слабом (9.13–11.71 м. д.), а 3-метильной группы в сильном (3.41–3.46 м. д.) поле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры исследуемых соединений записаны на спектрометре UR-20 в таблетках КВг. Спектры ЯМР снимали на спектрометре UNITY 400⁺ plus (Varian) в $CDCl_3$. Масс-спектры получены на приборе MS 25-RF (Kratos) с прямым вводом образца в ионный источник, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, температура ионного источника 250 °С, температура системы ввода пробы 200 °С. Контроль за ходом реакций и индивидуальностью синтезированных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе растворителей бензол–этанол, 21 : 4, проявитель – 1 г $KMnO_4$ + 4 мл H_2SO_4 + 96 мл H_2O .

6-Бензоилбензотиазолин-2-он (3a). Смесь 1.51 г (10 ммоль) бензотиазолин-2-она (**1a**), 1.68 г (12 ммоль) бензоилхлорида (**2a**) и 0.027 г (0.1 ммоль) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в 15 мл нитробензола нагревают 3 ч при температуре 200–205 °С. Растворитель отгоняют с водяным паром, осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Получают 1.73 г (68%) соединения **3a**.

Аналогично синтезируют остальные 6-ароилбензотиазолин-2-оны (**3b–k**). Характеристики соединений **3a–k** представлены в табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. С. Мухамедов, Д. А. Душамов, Н. А. Алиев, Х. М. Бобокулов, М. Г. Левкович, Н. Д. Абдуллаев, *ХГС*, 380 (2002).
2. Н. С. Мухамедов, Э. Л. Кристаллович, В. Н. Плугарь, К. Гиясов, Н. А. Алиев, Н. Д. Абдуллаев, *ХГС*, 1136 (1994).
3. Н. С. Мухамедов, Ш. Т. Тауметова, Н. А. Алиев, *ЖОрХ*, 27, 880 (1991).
4. А. В. Орлинков, И. С. Ахрем, М. Е. Вольпин, *Успехи химии*, 60, 1049 (1991).
5. И. Н. Земзина, И. П. Цукерваник, *ЖОрХ*, 2, 697 (1966).
6. Н. В. Вебер, И. П. Цукерваник, *ЖОрХ*, 5, 116 (1969).
7. М. И. Фарберов, Г. С. Миронов, Г. Н. Тимошенко, В. А. Устинов, Ю. А. Москвичев, *Кинетика и катализ*, 15, 82 (1974).
8. И. П. Цукерваник, *ДАН*, 120, 27 (1958).
9. И. П. Цукерваник, Х. Ким, А. С. Курбатова, *ЖОХ*, 33, 234 (1963).
10. И. П. Цукерваник, Ф. Х. Шадиева, *Узб. хим. журн.*, № 2, 60 (1961).
11. И. П. Цукерваник, Н. В. Вебер, *ДАН*, 180, 892 (1968).
12. E. H. Man, C. R. Hausev, *J. Org. Chem.*, 17, 397 (1952).
13. P. J. Sloomackers, R. Roosen, J. Verhulst, *Bull. soc. chim. belg.*, 71, 446 (1962).
14. Н. В. Вебер, Н. Г. Сидорова, *ЖОрХ*, 7, 1417 (1971).
15. N. M. Cullinane, S. J. Chard, D. M. Leyshon, *J. Chem. Soc.*, 376 (1952).
16. D. P. N. Satchell, *J. Chem. Soc.*, 5404 (1961).