

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

БЕНЗАЗОЛЫ

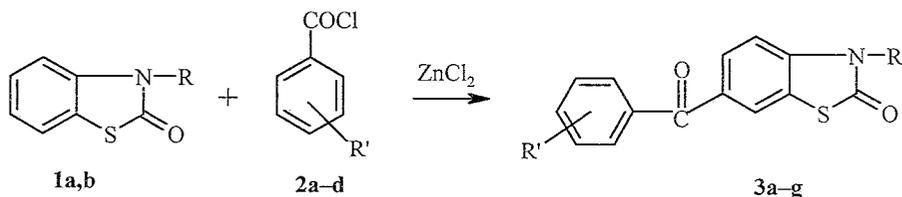
1. АЦИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОТИАЗОЛИН-2-ОНОВ ХЛОРАНГИДРИДАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ХЛОРИСТОГО ЦИНКА

Показано, что выход 6-ароилбензотиазолин-2-онов, продуктов ацилирования бензотиазолин-2-онов хлорангидридами ароматических кислот в присутствии $ZnCl_2$, зависит от степени нуклеофильности бензотиазолин-2-онов.

Ключевые слова: 6-ароилбензотиазолин-2-оны, хлорангидриды ароматических кислот, ацилирование.

Реакции ацилирования ароматического кольца бензазолин-2-онов мало изучены. Бензимидазолин-2-оны способны конденсироваться с ангидридами [1–4] и хлорангидридами [5–8] карбоновых кислот в присутствии избытка безводного $AlCl_3$ с образованием соответствующих С-ацилбензимидазолин-2-онов. Реакцией бензоксазолин-2-онов с хлорангидридами алифатических кислот в присутствии избытка безводного $AlCl_3$ осуществлен синтез соответствующих 6-ацилбензоксазолин-2-онов [9, 10], а в случае хлорангидридов ароматических кислот с использованием малых количеств $ZnCl_2$ получены 6-ароилбензоксазолин-2-оны [11]. Указанные реакции для бензотиазолин-2-онов ранее не исследовались.

В настоящей работе изучено ацилирование бензотиазолин-2-онов хлорангидридами ароматических кислот с использованием малых количеств $ZnCl_2$. Физико-химические характеристики полученных 6-ароилбензотиазолин-2-онов (**3a–g**) представлены в табл. 1.



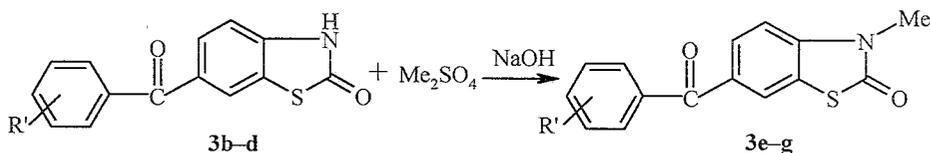
1 a R = H, b R = Me; 2 a R' = H, b R' = 2-Br, c R' = 4-Br, d R' = 3-Me; 3 a R = R' = H, b R = H, R' = 2-Br, c R = H; R' = 4-Br, d R = H, R' = 3-Me, e R = Me, R' = 2-Br, f R = Me, R' = 4-Br, g R = Me, R' = 3-Me

Для выявления оптимальных условий ацилирования и определения границ применения малых количеств катализатора мы исследовали влияние количества $ZnCl_2$, температуры и продолжительности реакции на выход продукта бензоилирования бензотиазолин-2-она **1a**. Наилучший выход 6-бензоилбензотиазолин-2-она (**3a**) получен при соотношении реагентов **1a-2a**- $ZnCl_2$, 1:1.2:1·10⁻², и нагревании реакционной массы в течение 3 ч при 200–210 °С. Увеличение количества катализатора не повышало выход продукта **3a**, а уменьшение до 0.1 ммоль приводило только к следам продукта.

Как показали наши исследования, выходы продуктов ацилирования 3-метилбензотиазолин-2-она (**1b**) выше, чем бензотиазолин-2-она **1a**. Вероятно, это можно объяснить большей нуклеофильностью соединения **1b** по аналогии с тем, что наблюдалось при ацилировании бензоксазолин-2-онов [11].

Строение синтезированных соединений **3a-g** доказано методами ИК и ЯМР ¹H спектроскопии, масс-спектрометрии и подтверждено данными элементного анализа и встречным синтезом.

При метилировании 6-ароилбензотиазолин-2-онов **3b-d** диметилсульфатом в щелочной среде с количественными выходами получены 6-ароил-3-метилбензотиазолин-2-оны **3e-g**, идентичные продуктам прямого ацилирования соединения **1b**.



Для ИК спектров соединений **3a-g** (табл. 1) характерно появление полос поглощения валентных колебаний карбонильной группы в положении 6 (1650–1660 см⁻¹) и неплоских деформационных колебаний связей СН 1,2,4-тризамещенного бензольного кольца (805–825 и 870–885 см⁻¹).

Масс-спектры соединений **3a-g** независимо от природы заместителей R и R' показывают однотипную фрагментацию с разрывом связи Ar-CO и образованием фрагментов А (M⁺-Ar) и В (Ar) (табл. 1). Направления фрагментации, связанные с элиминированием бензотиазолин-2-онового кольца, выражены слабо.

Спектры ЯМР ¹H соединений **3a-g** (табл. 2) также подтверждают их структуру. В части спектра бензотиазолин-2-онового кольца наблюдаются дублет Н-4 при 7.04–7.21 м. д. с орто-константой $J = 8.39$ Гц, дублет дублетов Н-5 при 7.66–7.77 м. д. с орто- и мета-константами $J = 8.40$ и $J = 1.68$ Гц, а также дублет Н-7 при 7.81–7.93 м. д. с мета-константой $J = 1.68$ Гц. В ароматической части спектра присутствуют пять однопротонных мультиплетов при 7.29–7.79 м. д. В слабом поле наблюдается широкий сигнал при 9.15–11.6 м. д., характерный для группы NHCO-. В спектрах соединений **3e-g**, продуктов метилирования 6-ароилпроизводных **3b-d**, появляется синглет протонов метильной группы при 3.44–3.46 м. д.

Физико-химические характеристики синтезированных соединений 3а-г

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С (этанол)	Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %)			ИК спектр, ν , см^{-1}		Выход, %
		С	Н	N		M^+	A^+	B^+	C=O	NH	
3а	$C_{14}H_9NO_2S$	<u>65.48</u>	<u>3.14</u>	<u>5.82</u>	209–211	255 (42)	178 (100)	77 (23)	1650, 1710	3200	57
		65.88	3.52	5.49							
3б	$C_{14}H_8BrNO_2S$	<u>50.81</u>	<u>2.81</u>	<u>3.93</u>	197–199	333/335 (38)	178 (100)	155/157 (27)	1655, 1705	3220	53
		50.37	2.39	4.19							
3с	$C_{14}H_8BrNO_2S$	<u>49.93</u>	<u>2.01</u>	<u>4.67</u>	266–268	333/335 (36)	178 (100)	155/157 (31)	1655, 1700	3250	67
		50.37	2.39	4.19							
3д	$C_{15}H_{11}NO_2S$	<u>67.24</u>	<u>3.86</u>	<u>4.95</u>	234–236*	269 (44)	178 (100)	91 (25)	1660, 1710	3300	45
		66.91	4.08	5.20							
3е	$C_{15}H_{10}BrNO_2S$	<u>52.03</u>	<u>2.65</u>	<u>3.90</u>	131–133	347/349 (35)	192 (100)	155/157 (23)	1650, 1710	—	81
		51.79	2.87	4.02							
3ф	$C_{15}H_{10}NO_2S$	<u>51.88</u>	<u>2.69</u>	<u>4.19</u>	162–164	347/349 (40)	192 (100)	155/157 (26)	1650, 1710	—	84
		51.79	2.87	4.02							
3г	$C_{16}H_{13}NO_2S$	<u>67.99</u>	<u>4.41</u>	<u>5.05</u>	139–141*	283 (32)	192 (100)	91 (28)	1660, 1705	—	72
		67.84	4.59	4.94							

* Растворитель – бензол.

Спектры ЯМР ^1H соединений 3а-г

Соединение	Спектр ЯМР ^1H (в CDCl_3), δ , м. д. (КССВ, J , Гц)									
	H-4	H-5	H-7	α	β	γ	α'	β'	3-H/3-Me	Ar-Me
3а	7.21 (1H, д, $J_{45} = 8.42$)	7.77 (1H, д, д, $J_{45} = 8.42$, $J_{57} = 1.58$)	7.93 (1H, д, $J_{75} = 1.58$)	7.79 (1H, д, д, $J_{\alpha\beta} = 8.40$; $J_{\alpha\gamma} = 1.71$)	7.51 (1H, уш. т, $J_{\beta\alpha} = 8.40$, $J_{\beta\gamma} = 7.69$)	7.61 (1H, т. т, $J_{\beta\beta} = J_{\beta\beta'} = 7.69$, $J_{\gamma\alpha} = J_{\gamma\alpha'} = 1.71$)	7.79 (1H, д, д, $J_{\alpha\beta} = 8.40$, $J_{\alpha\gamma} = 1.71$)	7.51 (1H, уш. т, $J_{\beta'\alpha} = 8.40$, $J_{\beta'\gamma} = 7.69$)	9.15 (1H, уш. с)	—
3б	7.14 (1H, д, $J_{45} = 8.39$)	7.68 (1H, д, д, $J_{54} = 8.39$, $J_{57} = 1.68$)	7.83 (1H, д, $J_{75} = 1.68$)	7.60 (1H, д, д, $J_{\alpha\beta} = 7.93$, $J_{\alpha\gamma} = 1.22$)	7.32 (1H, т. д, $J_{\beta\alpha} = 7.93$, $J_{\beta\gamma} = 7.48$, $J_{\beta\beta'} = 1.91$)	7.38 (1H, т. д, $J_{\beta\beta} = J_{\beta\beta'} = 7.48$, $J_{\gamma\alpha} = 1.22$)	—	7.29 (1H, д, д, $J_{\beta'\gamma} = 7.48$, $J_{\beta\beta'} = 1.91$)	9.91 (1H, уш. с)	—
3с	7.10 (1H, д, $J_{45} = 8.39$)	7.66 (1H, д, д, $J_{54} = 8.39$, $J_{57} = 1.68$)	7.81 (1H, д, $J_{75} = 1.68$)	7.58 (1H, с)	7.58 (1H, с)	—	7.58 (1H, с)	7.58 (1H, с)	10.44 (1H, уш. с)	—
3д	7.13 (1H, д, д, $J_{45} = 8.39$, $J_{47} = 0.46$)	7.69 (1H, д, д, $J_{54} = 8.39$, $J_{57} = 1.68$)	7.82 (1H, д, д, $J_{75} = 1.67$, $J_{74} = 0.46$)	7.46 (1H, д, т. д, $J_{\alpha\beta} = 7.32$, $J_{\alpha\gamma} = J_{\alpha'\alpha} = 1.68$, $J_{\alpha\text{Me}} = 0.61$)	7.31 (1H, т, $J_{\beta\gamma} = 7.79$, $J_{\beta\alpha} = 7.32$)	7.35 (1H, д, т. д, $J_{\beta\beta} = 7.79$, $J_{\gamma\alpha} = J_{\gamma\alpha'} = 1.68$, $J_{\gamma\text{Me}} = 0.61$)	7.51 (1H, уш. с, $J_{\alpha'\gamma} = J_{\alpha'\alpha} = 1.68$, $J_{\alpha\beta} = 0.91$, $J_{\alpha\text{Me}} = 0.61$)	11.16 (1H, уш. с)	2.37 (3H, с)	
3е	7.04 (1H, д, $J_{45} = 8.40$)	7.75 (1H, д, д, $J_{54} = 8.40$, $J_{57} = 1.68$)	7.82 (1H, д, д, $J_{75} = 1.68$, $J_{74} = 0.39$)	7.60 (1H, д, д, $J_{\alpha\beta} = 7.79$, $J_{\alpha\gamma} = 1.22$)	7.32 (1H, т. д, $J_{\beta\alpha} = 7.79$, $J_{\beta\gamma} = 7.48$, $J_{\beta\beta'} = 1.91$)	7.38 (1H, т. д, $J_{\beta\beta} = J_{\beta\beta'} = 7.48$, $J_{\gamma\alpha} = 1.22$)	—	7.29 (1H, д, д, $J_{\beta'\gamma} = 7.48$, $J_{\beta\beta'} = 1.91$)	3.44 (3H, с)	—
3ф	7.06 (1H, д, $J_{45} = 8.39$)	7.73 (1H, д, д, $J_{54} = 8.39$, $J_{57} = 1.84$)	7.84 (1H, д, $J_{75} = 1.84$)	7.57 (1H, с)	7.57 (1H, с)	—	7.57 (1H, с)	7.57 (1H, с)	3.46 (3H, с)	—
3г	7.06 (1H, д, д, $J_{45} = 8.39$, $J_{47} = 0.46$)	7.77 (1H, д, д, $J_{54} = 8.39$, $J_{57} = 1.67$)	7.88 (1H, д, д, $J_{75} = 1.67$, $J_{74} = 0.46$)	7.46 (1H, д, т. д, $J_{\alpha\beta} = 7.32$, $J_{\alpha\gamma} = J_{\alpha'\alpha} = 1.68$, $J_{\alpha\text{Me}} = 0.61$)	7.31 (1H, т, $J_{\beta\gamma} = 7.63$, $J_{\beta\alpha} = 7.32$)	7.35 (1H, д, т. д, $J_{\beta\beta} = 7.63$, $J_{\gamma\alpha} = J_{\gamma\alpha'} = 1.68$, $J_{\gamma\text{Me}} = 0.61$)	7.52 (1H, уш. с, $J_{\alpha'\gamma} = J_{\alpha'\alpha} = 1.68$, $J_{\alpha\beta} = 0.91$, $J_{\alpha\text{Me}} = 0.61$)	—	3.45 (3H, с)	2.37 (3H, с, $J_{\text{Me}\alpha} = J_{\text{Me}\gamma} =$ $= J_{\text{Me}\alpha'} =$ $= 0.61$)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры исследуемых соединений записаны на спектрометре UR-20 в таблетках КВг. Спектры ЯМР ^1H снимали на спектрометре UNITY 400⁺ plus (Varian) в CDCl_3 . Масс-спектры получены на приборе MS 25-RF (Kratos) с прямым вводом образца в источник ионов (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 (Silufol UV-254, бензол-этанол, 21:4, проявитель – 1 г KMnO_4 + 4 мл конц. H_2SO_4 + 96 мл H_2O).

Бензотиазолин-2-он **1a** получен по методике [12], а его 3-метилпроизводное **1b** – по методу [13].

6-Бензоилбензотиазолин-2-он (3a). Смесь 1.51 г (10 ммоль) соединения **1a**, 1.68 г (12 ммоль) бензоилхлорида **2a** и 13.6 мг (0.1 ммоль) ZnCl_2 в 15 мл нитробензола нагревают 3 ч при 200–210 °С. Растворитель отгоняют с водяным паром, осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Выход соединения **3a** 1.45 г (57%).

Соединения **3b–g** получают аналогично.

6-(2'-Бромбензоил)-3-метилбензотиазолин-2-он (3e). К раствору 3.33 г (10 ммоль) соединения **3b** в 10 мл 5% раствора NaOH при перемешивании добавляют раствор 1.51 г (12 ммоль) диметилсульфата в 10 мл 5% раствора NaOH . Смесь перемешивают в течение 2 ч при комнатной температуре, осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Получают 3.3 г (95%) соединения **3e**.

Соединения **3f, g** получают аналогично.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. С. Эфрос, Б. А. Порай-Кошиц, С. Г. Фарбенштейн, *ЖОХ*, **23**, 1691 (1953).
2. М. Н. Косяковская, А. В. Гордеева, Ч. Ш. Кадиров, *ХГС*, 386 (1972).
3. М. Н. Косяковская, А. В. Гордеева, Ч. Ш. Кадиров, В. Н. Балихина, В. В. Филипов, *ДАН УзССР*, 34 (1975).
4. Ч. Ш. Кадиров, С. С. Халиков, А. У. Кариёв, А. А. Рахимов, Е. В. Имамджанова, в кн. *Химические средства защиты растений*. Тез. Всесоюз. конф., Уфа, 1982, **1**, 70.
5. J. R. Vaugan, J. Blogenger, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5757 (1955).
6. R. L. Clark, A. A. Pessolano, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1657 (1958).
7. Ю. А. Розин, Е. Д. Дариенко, З. В. Пушкарева, *ХГС*, 698 (1968).
8. Ч. Ш. Кадиров, С. С. Халиков, *ХГС*, 808 (1984).
9. Н. В. Савицкая, Т. В. Гортянская, Г. В. Ныркова, И. Н. Федорова, А. Н. Полежаева, М. Д. Машковский, Н. М. Шукина, Т. В. Власова, *Хим.-фарм. журн.*, **11**, № 1, 60 (1977).
10. Н. С. Мухамедов, К. Гиясов, Н. А. Алиев, Ч. Ш. Кадиров, Деп. в ВИНТИ 26.12.84. № 8343-84, Москва, 1984, 9.
11. Н. С. Мухамедов, Э. Л. Кристаллович, В. Н. Плугарь, К. Гиясов, Н. А. Алиев, Н. Д. Абдуллаев, *ХГС*, 1136 (1994).
12. Л. С. Эфрос, Л. Р. Давиденков, *ЖОХ*, **21**, 2046 (1951).
13. К. Гиясов, Н. А. Алиев, Ч. Ш. Кадиров, *Узб. хим. журн.*, № 5, 32 (1978).

Институт химии растительных веществ
АН Республики Узбекистан,
Ташкент 700170

Поступило в редакцию 28.12.99