

РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ И ХЛОРИРОВАНИЯ АНИЛИДА ХИНАЗОН-4-ИЛ-2-ТИОКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Севара Октамбоевна Рузметова

магистрант кафедры химии Ургенчского государственного университета,

Сабохат Бабаевна Садикова

PhD кафедры химии Ургенчского государственного университета,

Рустам Шоназарович Курязов

Доцент кафедры химии Ургенчского государственного университета

Юлдаш Раджабович Тахиров

Доцент кафедры химии Ургенчского государственного университета

E-mail: yuldash_78@mail.ru

Дилшод Азадович Душамов

Доцент кафедры химии Ургенчского государственного университета

АННОТАЦИЯ

В данной статье даны результаты реакций ацилирования и хлорирования анилида хиначолон-4-ил-2-тиокарбонической кислоты. При ацилировании образуется хиначолон-4-ил-2-тио-N-ациланилиды, а при хлорировании синтезируется 2- α -хлор- α -фенилиминометилхиначолон-4.

Ключевые слова: Хиначолон-4, анирид хиначолон-4-ил-2-тиокарбонической кислоты, ацилирование, хлорирование, 2- α -хлор- α -фенилиминометилхиначолон-4.

ABSTRACT

This article gives the reactions acylation and chlorination of quinazolone-4-yl-2-thiocarboxylic acid anilide. Acylation produces quinazolone-4-yl-2-thio-N-acylanilides, while chlorination produces 2- α -chloro- α -phenyliminomethylquinazolone-4.

Keywords: Quinazolone-4, quinazolone-4-yl-2-thiocarboxylic acid anilide, acylation, chlorination, 2- α -chloro- α -phenylimino-methylquinazolone-4.



ВВЕДЕНИЕ

Производные хиназолина имеют большое теоретическое и практическое значение. Среди них известны биологически активные вещества для сельского хозяйства (фунгициды, бактерициды и стимуляторы роста). Например, для сельскохозяйственного применения рекомендуются фунгицид КМАХ и бактерицид Никамизолон. Вместе с тем многие из соединений этой группы используются в медицине. Дезоксипеганин, выделенный из растения *reganum harmala* (ладан) и полученный синтетическим путем, используется в медицине как антихолинэстеразный препарат.

Наличие в молекуле тиаамидов хиназолина нескольких активных центров, в том числе: тиаамидная группа ($\text{H}-\text{N}^{\text{C}}-\text{C}^{\text{S}}=\text{S}$) в положении C_2 , эндоциклические атомы азота в положениях C_1 и C_3 , карбонильной группы при C_4 и бензольного кольца, а также экзоциклического атом азота в боковой цепи показывает, что реакции электрофильного и нуклеофильного замещения с этими соединениями могут приводить к одному или нескольким реакционным центрам [1-3].

Таким образом, тиаамиды ряда производных хиназолон-4 являются высоким реакционноспособными веществами и свидетельствует о возможности осуществления различных химических реакций, что делает их интересными изучения факторов, влияющих на направление реакции как с теоретической, так и с практической точки зрения.

В литературе изучены реакции ацилирования тиаамидов, имеющих простое строение, в которых реакция в основном направлена на атом азота [4].

ОБСУЖДЕНИЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Из ряда производных хиназолон-4 были изучены реакции ацилирования анилида хиназолон-4-ил-2-тиокарбоновой кислоты (1) ацетил- и бензоилхлоридом в присутствии пиридина, и в результате установлено, что реакция идет по экзоциклическому атому азота в молекула тиаанилида.

В этих реакциях ацетил- и бензоилхлориды, являющиеся относительно жесткими ацилирующими агентами, атакуют экзоциклический атом азота и приводят к образованию N-ацилированных продуктов [5]:

В ИК спектре соединения **4** полосы поглощения карбонильной группы ($\nu_{C=O}$) наблюдается при 1687 см^{-1} , валентные колебания группы $\nu_{C=N}$ при 1601 см^{-1} , а полосы поглощения группы ν_{NH} наблюдались при 3066 см^{-1} . Это означает, что в этих реакциях происходит нуклеофильный обмен таутомерной

формы тиамидной группы $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{---C---NH---} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{SH} \\ | \\ \text{---C=N---} \end{array} \text{SH}$ с ионами Cl^- .

Группа OH таутомерной формы C_4 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C---NH---} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{---C=N---} \end{array}$ не участвует в таком обмене. Результаты этой реакции объясняются тем, что группа SH легко поляризуется, а связь C-S разрывается легче, чем связь C-O .

Приведен количественный выход продукта и некоторые физико-химические константы полученных веществ приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Приведен количественный выход продукта и некоторые физико-химические константы

Исходное вещества	Реагент	Продукт реакции	Выход, %	Температура плавления, °C	* R_f Silufol UV-254	Брутто-формула
I	CH_3COCl	II	62	288-291	0.92	$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$
I	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$	III	65	222-225	0.95	$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$
I	SOCl_2	IV	85	245-247	0.86	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{OCl}$

* ТСХ в системе растворителей бензол:ацетон = 1:1

Таким образом, впервые были проведены реакции анилида хиразолон-4-ил-2-тиокарбонового с ацетил- и бензоилхлоридами при низких температурах в пиридине и обнаружено, что реакция селективно идёт по экзоциклическому атому азота с образованием хиразолон-4-ил-2-тио-N-ациланилидов.

Из реакция анилида хиразолон-4-ил-2-тиокарбоновой кислоты с тионилхлоридом синтезировано 2- α -хлор- α -фенилиминометилхиразолон-4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ИК спектры записаны на Фурье-спектрометре фирмы Perkin-Elmer модели 2000 в таблетках KBr .

Масс-спектры зарегистрированы на приборе Kratos MS-30 с непосредственным вводом образца в источник ионов (энергия ионизации 70 эВ).

Контроль за ходом реакций и индивидуальностью синтезированных соединений осуществлялся методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе растворителей бензол-ацетон, 1:1, проявление в УФ свете и парах иода.

Температура плавления синтезированных веществ определяли на приборе «Voetius» (Германия).

Синтез N-[(4-оксо-3,4-дигидрохиназолин-2-ил)карботиоил]-N-фенил-ацетамида (2). В колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, выливали 0,28 г (1 ммоль) анилида хиназолон-4-ил-2-тиокарбоновой кислоты и 3 мл пиридина. После полного растворения вещества в пиридине по каплям добавляя 0,16 г (0,14 мл, 2 ммоль) ацетилхлорида при охлаждении смеси льдом. Реакционную смесь перемешивали в течение четырех часов при охлаждении. Ход реакции контролировали с помощью тонкослойной хроматографии. Осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством (10 мл) дистиллированной водой и сушили, выход 0,2 г вещества **2** составил 62%. $R_f = 0,92$ (бензол: ацетон = 1:1), температура плавления 288-291 °С (спирт).

ИК спектр: 1708 и 1668 ($\nu_{C=O}$), 1559 ($\nu_{C=N}$), 3153 (ν_{NH}) cm^{-1} .

Масс-спектр (m/z , %): 322 (M^+ , 19), 279 (M^+-43 , 39), 160 (M^+-162 , 25), 146 (M^+-176 , 100), 119 (M^+-203), 95).

N-[(4-оксо-3,4-дигидрохиназолин-2-ил)карботиоил]-N-фенилбензамид (**3**) приведенное в таблице было получено вышеописанным способом.

Синтез 2- α -хлор- α -фенилиминометилхиназолон-4 (4). К 0,28 г (1 ммоль) анилида хиназолон-4-ил-2-тиокарбоновой кислоты добавляли 3 мл (41 ммоль) тионилхлорида и реакционную смесь нагревали на водяной бане при 70–75°C в течение 3 часа. Смесь охлаждали и выливали в измельченный лед. Полученный осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной среды и перекристаллизовывали. Выход продукта **4** составил 0,28 г (85%), температура плавления 245-247 °С (спирт).

ИК спектр: 1687 ($\nu_{C=O}$), 1603 ($\nu_{C=N}$), 3661 (ν_{NH}) cm^{-1} .

REFERENCES

1. Шахидоятов Х.М., Эгамов Д.И., Аскарлов И.Р. Синтез хиразолон-4-ил-2-тиоамидов и их превращения // Узб. хим. журн. 1997. -№6. -С. 26-29.
2. Эгамов Д.И. Синтез и реакции хиразолон-4-ил-2-тиоамидов: Дисс. ... канд. хим. наук. –Ташкент: ТашГУ, 1999. –100с.
3. Эгамов Д.И., Шахидоятов Х.М. Таутомерия и множественная реакционная способность 2-замещенных пиримидинонов-4. IX. Алкилирование анилида хиразолон-4-ил-2-тиокарбоновой кислоты // Узб. хим. журн. 1999. -№1. -С. 26-29.
4. Юн Л.М. Синтез 2-оксо-, -тиоксо-, селеноксо-, -Аминохиразолон-4 и алкилирование их полидентных (амбидениных) анионов: Дисс. ... доктор хим. наук. –Москва: Московский институт тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, 1990. –345с.
5. Yakubov U.M., Egamov D.U., Shakhidoyatov Kh.M. Interaction of quinazolone-4-yl-2-thioanilides with acylation agents // 4th Eurasian Meeting on Heterocyclic Chemistry-Thessaloniki. August 27-31. 2006. -Greece, 2006. –P. 167.
6. Якубов У.М., Пирназарова Н.Б., Элмуратов Б.Ж. Ацилирование амидов хиразолин-4-ил-2-тиокарбоновой кислотой // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2020. № 8 (74). URL:<https://7universum.com/ru/nature/archive/item/9982>

