

BENZOTIAZOLIN-2-TION VA BENZOTIAZOLIN-2-ONLARNING XLORATSETILLASH REAKSIYALARI

Ibragimova Mahliyo Muxtorbek qizi

Abu Rayhon Beruniy nomidagi Urganch davlat universiteti magistranti,

Dushamov Dilshod Azadovich

Abu Rayhon Beruniy nomidagi Urganch davlat universiteti dotsenti.

E-mail: dilshod.d71@mail.ru

ANNOTATSIYA

Benzazollar orasida turli muhim xossalarga ega bo'lgan biologik faol moddalar topilgan bo'lib, ular qishloq xo'jaligi, tibbiyot va boshqa turli sohalarda qo'llanib kelinmoqda. Yangi organik birikmalar sintezini amalga oshirish maqsadida, benzotiazolin-2-on va benzotiazolin-2-tionlarning xloratsetilxlorid bilan reaksiyasi o'rganilgan hamda 3-xloratsetilbenzotiazolin-2-on va -tionlar sintezi amalga oshirilgan.

Kalit so'zlar: benzotiazolin-2-on, benzotiazolin-2-tion, xloratsetilxlorid, xloratsetillash, S-mahsulot, N-mahsulot.

РЕАКЦИИ ХЛОРАЦЕТИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОТИАЗОЛИН-2- ТИОНА И БЕНЗОТИАЗОЛИН-2-ОНОВ

АННОТАЦИЯ

Среди бензазолов обнаружены биологически активные вещества с разнообразными важными свойствами, которые используются в сельском хозяйстве, медицине и других областях. С целью синтеза новых органических соединений изучена реакция бензотиазолин-2-она и бензотиазолин-2-тиона с хлорацетилхлоридом, а также осуществлен синтез 3-хлорацетилбензотиазолин-2-она и -тиона.

Ключевые слова: бензотиазолин-2-он, бензотиазолин-2-тион, хлорацетилхлорид, хлорацетилирование, S-продукт, N-продукт.

CHLOROACETYLATION REACTIONS OF BENZOTHIAZOLIN-2- THIONE AND BENZOTHIAZOLIN-2-ONES

ABSTRACT

Among the benzazoles, biologically active substances with various important properties have been found, which are used in agriculture, medicine, and various other fields. In order to synthesize new organic compounds, the reaction of benzothiazoline-2-one and benzothiazoline-2-thione with chloroacetyl chloride was

studied, and the synthesis of 3-chloroacetylbenzothiazoline-2-one and -thione was carried out.

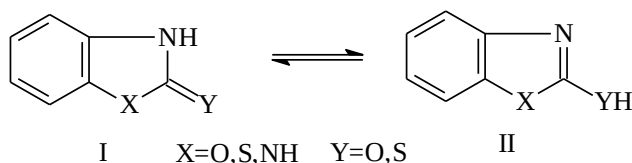
Keywords: benzothiazolin-2-one, benzothiazolin-2-thione, chloroacetyl chloride, chloroacetylation, S-product, N-product.

KIRISH

Benzazollar qishloq xo'jaligi va meditsinada qo'llanilishi jihatdan o'ziga xos ahamiyat kasb etadi. Ular orasida qishloq xo'jaligida qo'llanilayotgan pestitsidlar fozolon, fastak, furore, butilkaptaks va boshqalar o'simliklarni kimyoviy usulda himoya qilishda, tibbiy amaliyotda qo'llanilib kelinmoqda [1-6]. Ikkinchi tomondan benzazollar ko'p yoqlamali reaksiyon qobiliyat namoyon qilgani uchun kimyoviy jihatdan ham ma'lum ahamiyat kasb etadi. Shuning uchun benzotiazolin-2-on va -tionlarning yangi hosilalarini olish va ular orasida biologik faol moddalarni izlash dolzarb vazifalardan hisoblanadi.

ADABIYOTLAR TAHLILI

Benzazollar qatoridagi moddalardan benzazolin-2-onlar va benzazolin-2-tionlar va ularning hosilalarining laktam-laktim yoki tion-tiol shakllari mavjudligi haqida fikrlar mualliflar tomondan adabiyotlarda keltirilgan [6-8].



Benzoksazolin-2-on, benzotiazolin-2-on, benzimidazolin-2-on, benzoksazolin-2-tion, benzotiazolin-2-tion va benzimidazolin-2-tionlarni ionlanish konstantalarini Djaffe va Gammet tenglamalari yordamida korrelyatsiyalab, ular uchun I shakl to'g'ri kelishi aniqlangan [9].

Adabiyotlardagi ma'lumotlarning tahlili [10-13] shundan dalolat beradiki, benzazolin-2-onlar va benzazolin-2-tionlar alkillash reaksiyalarida ikki yoqlamali reaksiyon qobiliyat namoyon qiladi. Benzazolin-2-onlar aksariyat hollarda N-alkil mahsulotlar hosil qiladi. Benzazolin-2-tionlar esa ikki yoqlamali reaksiyon qobiliyat namoyon qiladi. Odatda avval S-mahsulotlar hosil bo'ladi. Azot atomi bo'yicha hosilalar asosan reaksiyalar nisbatan yuqori temperaturalarda olib borilganda hosil bo'ladi va bu izomerlanish natijasida sodir bo'ladi. Benzazolin-2-tionlar (benzoksazolin-2-tion, benzotiazolin-2-tion va benzimidazolin-2-tion) funksional almashingan olefinlarga birikish reaksiyalarida reagentning tabiatiga qarab S- yoki N- mahsulotlar yoki ularning aralashmasini hosil qiladi.

TADQIQOT USLUBI VA MATERIALLAR

Mahsulotlarni sintezlash uchun kaptaks (benzotiazolin-2-tion) (k.t.), kaliy permanganat (k.t.), kaliy gidroksid (k.t.), xlorid kislota (k.t.), xloratsetilxlorid (k.t.), piridin (k.t.), etil spirt (96%), sulfat kislota (98%), nitrat kislota ($d=1,42 \text{ g/sm}^3$), brom, benzol, geksan va distillangan suvdan foydalanilgan.

Sintez jarayonida bir va ikki og'izli kolbalar, Libix sovitchi, termometrlar (0-200°C), shisha tayyoqcha, shotta voronka, kolba qizdirgich (450 °C, Faith full) va turli nasadkalar ishlatildi. Olingan namunalarning IQ-spektrlarini olishda IR-20 spektrometri qo'llanildi. UB – spektrlari Hitachi FPS – ZT spektrometrida (erituvchi etanol) olindi. Mass – spektrlar MS 25–RF (Kratos) spektrometrida namunani ion manbasiga bevosita kiritish yo'li bilan olindi (ionlashtiruvchi elektronlarning energiyasi 70 eV, ion manbasining harorati 250 °C).

Sintezlangan moddalarning suyuqlanish haroratini (T_{suyuq}) “Melting Point SMP10” qurilmasi (Buyuk Britaniya) yordamida aniqlandi.

Reaksiyalar borishi va moddalarni tozaligini yupqa qatlamli xromatografiya (Silufol UV-254) usulida benzol : atseton=10 : 1 erituvchilari sistemasida nazorat qilindi (ochuvchi – UF lampa, yod bug'lari yoki 1 g KMnO_4 + 4 ml kons. H_2SO_4 + 96 ml distillangan suv).

Benzotiazolin-2-on (2). Uch og'izli kolbaga 16,7 g (0,1 mol) benzotiazolin-2-tion (1), 1,12g (0,2 mol) KOH va 250 ml suv solinib, eritma bir jinsli bo'lguncha aralashtirildi. So'ngra KMnO_4 ning 10% li 200 ml eritmasining 60–70 °C gacha qizdirilgan eritmasi ingichka oqim bilan qo'shiladi va reaksiya aralashmaning harorati 20 °C ga kelguncha aralashtiriladi. So'ngra hosil bo'lgan MnO_2 filtrlanib, cho'kma 3 marta qizdirilgan 150, 100 va 50 ml suv bilan yuviladi. Birlashtirilgan filtratlar HCl bilan pH 1–2 gacha ishlanadi va filtratdan 30% qolguncha bug'latiladi. Ajralib chiqqan moysimon mahsulot sovutilgandan so'ng kristallanadi va 2,8 g (85 %) benzotiazolin-2-on (2) olinadi, $T_{\text{suyuq}}=136\text{--}138 \text{ }^\circ\text{C}$, adabiyotda keltirilgani [14] $T_{\text{suyuq}}=136\text{--}138 \text{ }^\circ\text{C}$.

6-Brombenzotiazolin-2-on (3). Uch og'izli kolbada 6,04 g (0,04 mol) benzotiazolin-2-on (2) 30 ml xloroformda eritilib, uni ustiga aralashtirilgan holda 6,4 g (0,04 mol) bromni 20 ml xloroformli eritmasi qo'shildi va 2 soat davomida xona haroratida aralashtirildi. Cho'kma filtrlanib olinib, toza xloroform bilan yuvildi va quritilgach 8,28 g (90 %) 6-brombenzotiazolin-2-on (3) olindi, $T_{\text{suyuq}}=190\text{--}191 \text{ }^\circ\text{C}$, adabiyotda keltirilgani [14] $T_{\text{suyuq}}=190\text{--}191 \text{ }^\circ\text{C}$.

6-Nitrobenzotiazolin-2-on (4). Uch og'izli kolbaga 6,04 g (0,04 mol) benzotiazolin-2-on (2) 10 ml nitrat kislota ($d=1,42 \text{ g/sm}^3$) sovutilgan eritmasi ustiga oz-ozdan qo'shib boriladi. Reaksiya aralashma xona haroratida 2 soat

aralashtiriladi va 100 g maydalangan muz ustiga aralashtirilgan holda qo'shiladi. Hosil bo'lgan cho'kma filtrlab olinadi va suv bilan neytral muhitgacha yuviladi, quritiladi va sirka kislotada qayta kristallanadi va 6,27 g (80 %) 6-nitrobenzotiazolin-2-on (**4**) olinadi, $T_{\text{suyuq}}=245-247\text{ }^{\circ}\text{C}$, adabiyotda keltirilgani [14] $T_{\text{suyuq}}=246-247\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3-Xloratsetilbenzotiazolin-2-on (6**).** Uch og'izli kolbaga 1,51 g (0,01 mol) benzotiazolin-2-on (**1**), 0,79 g (0,01 mol) piridin, 20 ml benzol solinib, 20 minut davomida aralashtiriladi va 5 $^{\circ}\text{C}$ gacha sovutiladi. Shundan so'ng tomchilatgich voronkada 1,13 g (0,01 mol) xloratsetilxlorid qo'shiladi. So'ngra reaksiya aralashma xona haroratida 2 soat aralashtiriladi. Hosil bo'lgan piridin gidroxlorid filtrlab olinadi, benzolli eritmadan erituvchi vakuumda uchiriladi, qoldiq geksanda qayta kristallanadi va 1,86g (82%) 3-xloratsetilbenzotiazolin-2-on (**6**) olinadi, $T_{\text{suyuq}}=140-142\text{ }^{\circ}\text{C}$.

IQ – spektr; ν , cm^{-1} : 1655 (amid karbonil guruhi);

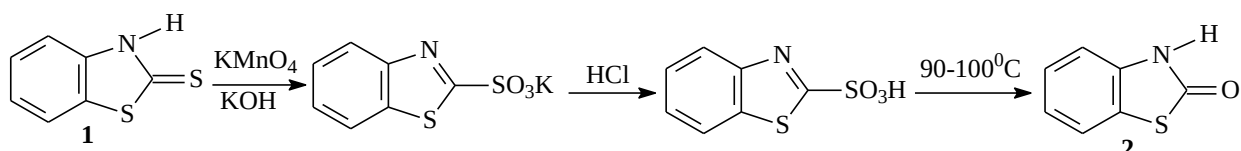
UB – spektr, nm: λ_{max} 325;

Mass – spektr, m/z: 227/229 (M^+), 166 ($\text{M}^+-\text{ClCH}_2\text{CO}$).

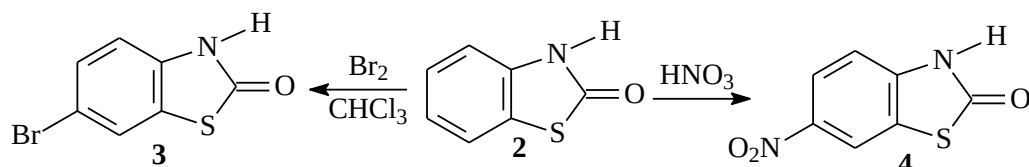
1-jadvalda keltirilgan 3-xloratsetilbenzotiazolin-2-onlar (**7,8**) va -tion (**5**) ham xuddi shu usulda olindi.

NATIJALAR VA MUHOKAMA

Tadqiqotlarimiz uchun tanlangan benzotiazolin-2-on (**2**) kaptaksni (**1**) ishqoriy muhitda kaliy permanganat bilan oksidlab va hosil bo'lgan benzotiazolil-2-sulfokislotani 90–100 $^{\circ}\text{C}$ da qizdirish natijasida olindi [14].



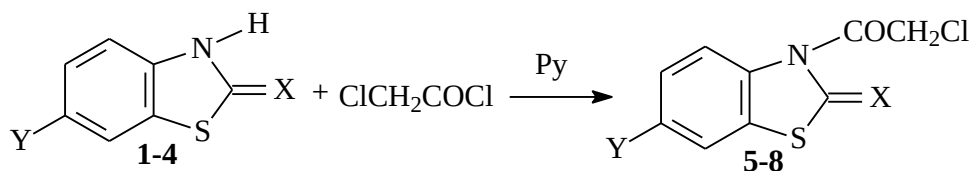
Benzotiazolin-2-onga (**2**) bromning xloroformli eritmasini ta'siri natijasida 6-brombenzotiazolin-2-on (**3**) (90%), nitrat kislotasi ta'sirida esa 6-nitrobenzotiazolin-2-on (**4**) (80%) sintezi amalga oshirildi [14,15].



Sintez qilingan benzotiazolin-2-on (**2**), 6-brombenzotiazolin-2-on (**3**) va 6-nitrobenzotiazolin-2-onlarning (**4**) xossalari va fizik-kimyoviy konstantalari adabiyotda keltirilganiga mos keladi [14,15].

Benzotiazolin-2-tion (**1**) va benzotiazolin-2-onlarni (**2-4**) xlorisirka kislotasining xlorangidridi bilan atsillash reaksiyasi natijasida tegishli 3-xloratsetilbenzotiazolin-2-tion (**5**) va 3-xloratsetilbenzotiazolin-2-onlar (**6-8**) yuqori unum bilan olindi (1-

jadval). Degidrogaloqenlovchi agent sifatida trietilamin, piridin, N,N–dietilanilinlardan foydalanilgan holda reaksiyalar xona haroratida inert erituvchi benzolda olib borildi.



1,5 X=S, Y=H; 2,6 X=O, Y=H; 3,7 X=O, Y=Br; 4,8 X=O, Y=NO₂

Shuni ta'kidlash kerakki, reaksiya mahsulotlarining (5-8) eng yuqori unumi degidrogaloqenlovchi agent sifatida piridindan foydalanilganda olindi (70-82 %) (1-jadval).

1-jadval.

3-Xloratsetilbenzotiazolin-2-tion (5) va 3-xloratsetilbenzotiazolin-2-onlarning (6-8) ayrim fizik-kimyoviy tavsiflari

Birikma	Y	T _{suyuq} , °C	Mass-spektr, M ⁺ (m/z)	IQ-spektr, ν, sm ⁻¹		Unum, %
5	H	146-148	243/245	-	1660	70
6	H	140-142	227/229	1710	1655	82
7	Br	148-150	305/307	1715	1660	73
8	NO ₂	162-164	272/274	1715	1655	71

Sintez qilingan birikmalarning (5-8) tuzilishi zamonaviy fizik-kimyoviy usullar yordamida tasdiqlandi. Masalan, 3-xloratsetilbenzotiazolin-2-tionning (5) IQ – spektrida 3-holat amid karbonilining valent tebranishlariga xos yutilish chiziqlarining (1655-1660 sm⁻¹) namoyon bo'lishi xarakterlidir. Uning UB-spektrida namoyon bo'ladigan yutilish maksimumi (325 nm) xloratsetil guruh azot atomida ekanligidan dalolat beradi.

3-Xloratsetilbenzotiazolin-2-onlarning (6-8) IQ – spektrlarida tiazolin-2-on halqa karbonil guruhining valent tebranishlariga xos bo'lgan yutilish chiziqlari (1710-1720 sm⁻¹) bilan bir qatorda atsil guruhi karbonil guruhining (3-holat) valent tebranishlariga xos yutilish chiziqlari namoyon bo'lishi xarakterlidir.

XULOSA

Benzotiazolin-2-tion (1) va benzotiazolin-2-onlarni (2-4) xloratsetilxlorid bilan atsillash reaksiyasini degidrogaloqenlovchi agent piridin ishtirokida, xona haroratida inert erituvchi benzolda amalga oshirdik va tegishli 3-xloratsetilbenzotiazolin-2-tion (5) va 3-xloratsetilbenzotiazolin-2-onlarni (6-8) yuqori unum bilan oldik. Shuni

ta'kidlash kerakki, benzotiazolin-2-tion holidi ham atsillash reaksiyasi molekulaning 3 holatiga borishi va N-xloratsetil mahsulot hosil bo'lishi kuzatiladi.

REFERENCES

1. Popli, Jyoti & Kumbhare, Manoj & Agrawal, Pranay & Bhalerao, Mrunal & Surana, Ajaykumar. (2021). Benzothiazole analogues and their biological aspects: A Review. *Indian Journal of Chemistry*. 60. 1659-1669.
2. Gaurav Kumar, Sanjay Singh, Manisha Negi, Vikrant. (2023). "Benzothiazole - Their Synthesis and Biological Activity: A Review", *International Journal of Scientific Research in Science and Technology (IJSRST)*, Vol.10 Issue 4, pp. 75-79.
3. Mortimer CG, Wells G, Crochard JP, Stone EL, Bradshaw TD, Stevens MF and Westwell AD: Antitumor benzothiazoles. *Journal of Medicinal Chemistry* 2006; 49: 179-185
4. Saeed S, Rashid N, Jones GP: Synthesis, characterization and biological evaluation of some thiourea derivatives bearing benzothiazole moiety as potential antimicrobial and anticancer agents. *Eur J Med Chem* 2010; 45: 1323–31.
5. Facchinetti, Victor & Reis, Raissa & Gomes, Claudia & Vasconcelos, Thatyana. (2012). *ChemInform Abstract: Chemistry and Biological Activities of 1,3-Benzothiazoles*. *ChemInform*. 43. <https://doi.org/10.1002/chin.201216263>.
6. Berk, Barkin & Altas, Yesim & Bulbul, Emre & Biltekin, Sevde. (2017). The synthesis, antimicrobial activity studies, and molecular property predictions of novel benzothiazole-2-thione derivatives. *ACTA Pharmaceutica Scientia*. 55. 17. <https://doi.org/10.23893/1307-2080.APS.05516>.
7. Джоуль Дж., Миллс К. Химия гетероциклических соединений. М.: «Мир». 2004. – 728 с.
8. Ana L.R. Silva, Victor M.F. Morais, Maria D.M.C. Ribeiro da Silva, Structural and energetic characterization of the tautomers 2-benzothiazolinone and 2-hydroxybenzothiazole. *Journal of Molecular Structure*. V.1078, 2014, 197-206. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.05.043>.
9. Воронцова Н.А., Познанская Н.Л., Власов О.Н., Швецов-Шиловский Н.И. Реакционная способность органических соединений. 5, 3, 665 /1968/.
10. Sam J., Plampin J.N., *J.Pharm.Sci.*, 53, 5, 558 (1964).
11. Калчева В., Симов Д., «Годишн. Софийск. Ун-т», Химфак, 64, 33-42, 1969-70 /1972/, РЖХим. 22Ж 285 /1973/.
12. Pagani P., Romussi G., *Boll.Chem.farm.*, 111, 7, 409-416 (1972).
13. Ананьева К.В., Рожкова Н.К. Бензазолин-2-тионы в реакции Михаэля. Взаимодействие бензотиазолин- и бензаксазолин-2-тионов с акрилонитрилом,

акрилоилхлоридом и метилакрилатом в присутствии кислых катализаторов. Химия гетероцикл. Соедин. –1986.– № 4. –С. 554 – 557.

14. К.Гиясов, Н.А.Алиев, Ч.Ш.Кадыров. Узб.хим.журн., №3, 32 (1978)

15. Ядгорова М.М., Ибрагимова М.М. Яхшимуратов М.Р., Душамов Д.А. Бензазолин-2-онларнинг галогенлаш реакциялари. “Oriental Renaissance: Innovative, educational, natural and social sciences”. Scientific journal. Uzbekistan: www.oriens.uz. Volume 2, Issue 3, 2022, P. 480-483.