UOT 547.436.

2-EPİTİO-3-BENZTİAZOLİLPROPANIN AMİNLƏRLƏ QARŞILIQLI REAKSİYASI

A.M.MƏHƏRRƏMOV, X.N.ALIYEVA, S.S.SÜLEYMANOVA, R.A.NƏCƏFOVA, M.Ə.ALLAHVERDİYEV
Bakı Dövlət Universiteti
mirze_a@mail.ru

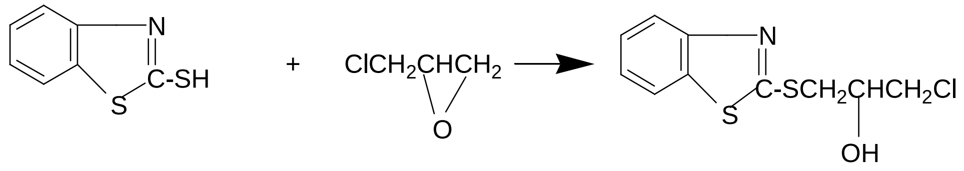
1,2-Epitio-3-benztiazoliltiopropanın sintez üsulu işlənib hazırlanmış və onun aminlərlə nukleofil birləşmə reaksiyasından 1,2-amintiollar sintez və xarakterizə edilmişdir.

Açar sözlər: 1,2-amintiol, tiiran, 2-merkaptobenztiazol, 1,2-epoksi-3-xlorpropan

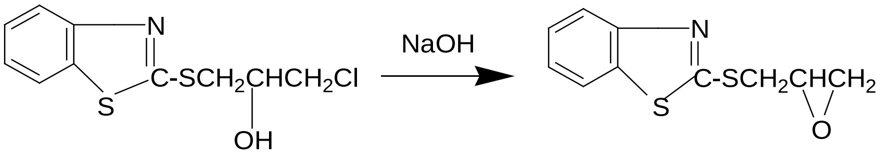
Tiiranların müxtəlif nukleofillər (aminlər, spirtlər və d.) və eləcə də elektrofillər (turşular, xloranhidridlər və d.) arasındakı reaksiya məhsulları arasında ən mühüm yeri 1,2-amintiollar tutur [1]. Bu hər şeydən əvvəl onunla izah edilir ki, amintiolların ilkin nümayəndəsi olan aminoetantiol konferment A-nın tərkibinə daxil olaraq canlı orqanizmin fəaliyyətində müstəsna rol oynayır [2]. İkincisi, amintiollar və onların müxtəlif törəmələri potensial fizioloji birləşmələr şüa əleyhinə, hipotenziv, qanqliobloklaşma, antialkoqol və digər xassələrə malikdir. Üçüncüsü, onlar bir sıra faydalı xassə daşıdığına görə polimer materiallarının keyfiyyətini yüksəldən, onların reaksiyaya qarşı davamlılığını artıran korroziya və oksidləşmə proseslərinin qarşısını alan vasitə kimi istifadə edilir [3].

Yuxarıda deyilənləri nəzərə alaraq, tərkibində benztiazolil fraqmenti saxlayan 1,2-aminpropantiolları (III-VIII) aşağıdakı mərhələlər üzrə sintez etmişik.

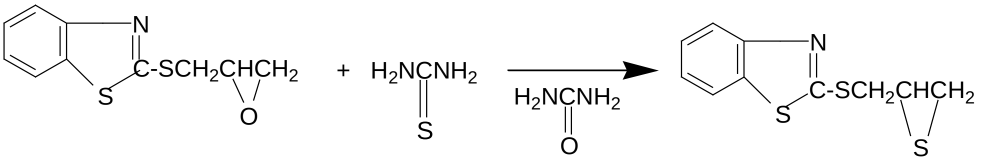
Əvvəlcə 1-benztiazoliltio-3-xlor-2-propanol (I) 2-merkaptobenztiazol ilə 1,2-epoksi-3-xlorpropan 60-70% qarşılıqlı reaksiyasından alınır:



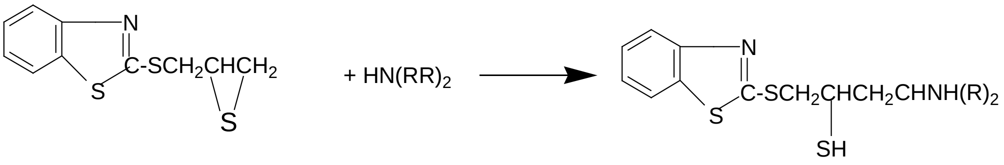
Alınmış 1-benztiazoliltio-3-xlor-2-propanol (I) etanol və efir qarışığında həll edilir və 20% NaOH qələvi məhlulu ilə işlənir və nəticədə 1,2-epoksi-3-benztiazoliltiopropan (II) sintez olunur:



1,2-Epoksi-3-benztiazoliltiopropan (II) katalitik miqdarda H_2SO_4 – iştirakı ilə tiokarbamid ilə tionlaşdırdıqda 1,2-epitio-3-benztiazolilpropan (III) sintez olunur:



Sintez olunmuş tiiranın (II) müxtəlif aminlərlə nukleofil birləşmə reaksiyası 80^o C-də ağzı bağlanmış ampulada 8 saat müddətində su hamamında aparılmışdır.



(IV-IX)

R=$(C_2H_5)_2$; $(C_4H_9)_2$; C_2H_9,H ;$(CH_3)_3C$,H; C_6H_5,H $C_6H_5CH_2$ H

Alınmış kristalik birləşmələr etil spirtində yenidən kristallaşdırılmışdır. Reaksiyanın gedişi nazik təbəqəli xromatoqrafiya ilə tənzim edilmişdir.

Alınmış benztiazoliləvəzli 1,2-amintiolların (IV-IX) çıxımı və digər fiziki-kimyəvi sabitləri cədvəldə verilmişdir.

Sintez edilmiş birləşmələrin quruluşu İQ və ^{1}H, spektroskopiyası ilə təsdiq edilmişdir. Təmizliyi isə nazik təbəqəli xromatoqrafiya ilə yoxlanılmışdır.

Sintez olunmuş xlorhidridinin (I) İQ spektrində yayılmış zolaq 3360-3445 sm^{-1} OH...Cl arasında yaranan daxili hidrogen rabitəsini xarakterizə edir [4] 765 sm^{-1} dalğa uzunluğundakı zolaq isə C-Cl əlaqəsinin valent rəqslərinə uyğun gəlir. Oksiranın (II) spektrində isə 825, 1035, 1230 sm^{-1} sahələrində aşkar olunan xarakterik zolaqlar oksiran halqasında olan assimetrik, simmetrik və pulsasion rəqslərini xarakterizə edir. Tiiran alındıqda isə oksiran halqasının valent rəqslərini xarektirizə edən zolaqlar müşahidə olunmur. Lakin tiiran halqasında olan S-CH_2 rabitəsini xarakterizə edən zolaq 675 sm^{-1} sahəsində aydınlaşır.

Benztiazoliləvəzli 1,2-aminpropantiolların (IV-IX) İQ spektrində ikili amin saxlayan qrup 3375-3385 sm^{-1} zolağına müvafiq gəlir. Çox da intensiv olmayan 2565-2580 sm^{-1} zolağı SH rabitəsinin valent rəqslərini xarakterizə

edir. 1590-1600 və 1490-1510 sm^{-1} sahəsində müşahidə olunan zolaqlar aromatik halqada olan valent rəqslərinə uyğun gəlir.

1,2-Xlorhidridinin (I) ^1H spektrində xlor atomuna birləşmiş metilen qrupunun siqnalı dublet şəkildə 3,25 m.h sahəsində, metin protonu multiplet halında 3,55-4,15 m.h sahəsində aromatik halqada olan protonların siqnalı 6.4-6.85 m.h.sahəsində müşahidə olunur.

Feniltiazoliləvəzli oksiran (II) fraqmetində olan CH_2O qrupundakı iki protonun siqnalı dublet şəklində 2,40 və 2,70-2,75 m.h sahələrində, CH-O-qrupundakı yeganə protonun siqnalı multiplet halında 2,8-3,45 m.h sahəsində aydınlaşır. Tiiran (III) birləşməsinin ^1H NMR spektrini nəzərdən keзirdikdə görürük ki, CH_2S qrupundakı iki protonun siqnalı isə 3.10-3.20 m.h sahəsində multiplet şəklində müşahidə olunur**.**

Təcrübi hissə

İQ spektrlər Specord-75 İR cihazında vazelin yağında çəkilmişdir. ^1H NMR spektrlər isə Bruker-300 Mhs cihazında alınmışdır.

1-benztiazoliltio-3-xlor-2-propanol (I)

Üçboğazlı kolbaya 16.7 q (0.1 mol) 2-merkaptobenztiazol yerləşdirilir. Onun üzərinə 19.5 q (0,2) 1.2-epoksi-3-xlorpropan damçı-damçı əlavə edilir. Reaksiya qarışığı 60-70^{o}C-də iki saat müddətində qarışdırılır. Həmin vaxt keçəndən sonra reaksiya məhsulu soyudulur və heksan ilə ekstraksiya edilir. 18 q 1-benztiazolil-3-xlor-2-propanol (II) 50% çıxımla alındı. Ərimə temperaturu 82-83^o C. Tapılmışdır,%: C 46.31, H 3.75, N 5.47, S 24.37. $C_{10}H_{10}NO_2S_2Cl$. Hesablanmışdır,%: C 46.25, H 3.88, N 5.39, S 24.6.

1,2-Epoksi-3-benztiazoliltiopropan (II)

Üçboğazlı kolbaya 13 q (0.05 mol) 1-benztiazoliltio-3-xlor-propanol (I) 50 ml etanol və efir qarışığında (1:1) həll edilir. Qarışığa 4 q (0.1 mol) 20%-li natrium-hidroksid məhlulu əlavə edilir. Reaksiya qarışığı 30^o C-yə qədər qızdırılır və iki saat müddətində qarışdırılır. Sonra üzvi təbəqəyə ayrılır, su ilə yuyulur. Su təbəqəsi efir ilə ekstraksiya edilir və ekstraktlar birləşdirilir və natrium sulfat üzərində qurudulur. Efir su nasosuna qoşulmuş qurğuda qovulur. Alınmış 1,2-epoksi-3-benztiazolilpropan (II) 8 q təşkil edir. Ərimə temperaturu 48^{o}C. Tapılmışdır,%: C 55.66, 113.82, N 6.70, S 28.41. $C_{10}H_9NOS_2$. Hesablanmışdır,%: C 53.8, 114.06, N 6.28, S 28.69.

1,2-epitio-3-benztiazoliltiopropan (III)

Üçboğazlı kolbaya 7.6 q (0.1 mol) tiokarbamid və 3 ml sulfat turşusu məhlulu (1q ekv.H_2SO_4 + 350 ml H_2O) yerləşdirilir və qarışığın temperaturu 0-5 ^{o}C temperatura qədər soyudulur və sürətlə qarışdırılmaqla üzərinə damçı-damçı 22.3 q (0.1 mol) 1.2-epoksi-3-benztiazoliltiopropan (II) 50 ml spirtdəki məhlulu əlavə edilir. Sonra reaksiya qarışığı 10.6 q natrium-karbonatı da 30 və ml sudakı məhlulu və sonra 30 ml xloroform ilə ekstraksiya edilir. Neytral reaksiya verənə qədər su ilə yuyulur. Ayrılmış üzvi təbəqə susuz natrium-sulfat üzərində qurudulur. Su nasosuna birləşdirilmiş qurğuda həlledici qovulduqdan sonra alınmış kristallar etil spirtində yenidən kristallaşdırılır. Reaksiyadan 17 q

1,2-epitio-3-benztiazolilpropan (III) alındı. Çıxım 70% təşkil edir. Ərimə temperaturu 114-115^{o}C. Tapılmışdır,%: C 50.26, H 3.528, N 5.59, S 40.12, $C_{10}H_9NOS_3$. Hesablanmışdır,%: C 50.11, H 3.79, N 5.58, S 40.26.

1-(N-Fenilamino)-3-benztiazoliltio-2-propantiol (VIII) 12 q (0,05 mol) 1,2-epitio-3-benztiazoliltiopropan 20 ml quru benzolda həll edilir və 100 ml həcmində olan şüşə ampulaya yerləşdirilir. Reaksiya qarışığının 9,3 q (0,1 mol) anilin əlavə edilir. Şüşə ampulanın ağzı bağlandıqdan sonra 80^{o}C-li su hamamında 8 saat müddətində qızdırılır. Qeyd edilən vaxt keçəndən sonra ampula soyudulur və ağzı açılır. Əvvəlcə su nasosuna birləşdirilmiş qurğuda, sonra isə vakuum nasosunda anilinin artığı qovulur. Yerdə qalan bərk qalıq hissə etil spirtində yenidən kristallaşdırılır. 13,3 q 1-(N-fenilamino)-3- benztiazoliltio-2-propantiol (VIII) alındı. Çıxım 20% təşkil edir. Ərimə temperaturu 170^{o}C-dir. R_f = 0,74. Tapılmışdır, %: C 57.66, H 4.97, N 8.29, S 28.82, $C_{16}H_{16}N_2S_3$. Hesablanmışdır, %: C 57.79, H 4.85, N 8.43, S 28.93.

Analoji olaraq digər 1,2-amintiollar (IV-IX) sintez edilimişdir.Onların fiziki-kimyəvi sabitləri və çıxımı cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl

Sintez edilmiş benzotiazolil əvəzli 1,2-amintiolların(IV-IX) fiziki-kimyəvi sabitləri və çıxımı

№	Çıxım, %-lə	Ə.tem, °C	Tapılmışdır, %-lə				Brutto formul	Hesablanmışdır, %-lə				R_f
			C	H	N	S		C	H	N	S	
IV	72	125	54,19	6,28	8,85	30,79	$C_{14}H_{20}N_2S_3$	54,01	6,42	8,93	30,65	0,74
V	68	137	58,47	7,49	7,43	26,25	$C_{18}H_{28}N_2S_3$	58,65	7,66	7,60	26,10	0,65
VI	80	120	54,28	6,31	8,76	30,77	$C_{14}H_{20}N_2S_3$	54,01	6,42	8,93	30,65	0,67
VII	75	115	54,19	6,28	8,78	30,84	$C_{14}H_{20}N_2S_3$	54,01	6,42	8,93	30,65	0,78
VIII	80	170	57,66	4,97	8,29	28,82	$C_{16}H_{16}N_2S_3$	57,79	4,85	8,43	28,93	0,49
IX	82	185	58,85	5,43	8,17	27,86	$C_{17}H_{18}N_2S_3$	58,92	5,24	8,08	27,76	0,55

ƏDƏBİYYAT

1. Фокин А.В., Аллахвердиев А.М., Коломиец А.Ф. Новое в химии тииранов // Успехи химии, Т.59, №5, с. 705-735.
2. Магеррамов А.М., Аллахвердиев М.А., Гусейнова А.Т., Кулиев Д.А. Аминотиолы и их производные. Баку: БГУ, 2007, 147 с.
3. Məhərrəmov A.M., Allahverdiyev M.Ə. Həyat fəaliyyətinin kimyəvi əsasları. Bakı: BDU «Bakı Universiteti» nəşriyyatı, 2009, 288 s.
4. Тичи М.В. Успехи органической химии. Пер с анг. М.: Мир, 1968, т.5, с. 255.

РЕАКЦИЯ 1,2-ЭПИТИО-3-БЕНЗТИАЗОЛИЛТИОПРОПАНА С АМИНАМИ

А.М.МАГЕРРАМОВ, Х.Н.АЛЫЕВА, С.С.СУЛЕЙМАНОВА, Р.А.НАДЖАФОВА, М.А.АЛЛАХВЕРДИЕВА

РЕЗЮМЕ

Разработан метод синтеза 1,2-эпитио-3-бензтиазолилтиопропан. При нуклеофильном присоединении его с аминами синтезировано и охарактеризованы 1,2-аминотиолы.

Ключевые слова: 1,2-аминотиол, тииран, 2-меркаптобензтиазол, 1,2-эпокси-3-хлорпропан

REACTION OF 1,2-EPITIO-3-BENZTIAZOLYLTHIOPROPANE WITH AMINES

A.M.MAHARRAMOV, KH.N.ALIYEVA, S.S.SULEYMANOVA, R.A.NAJAFOVA, M.A.ALLAHVERDIYEV

SUMMARY

The method of synthesis of 1,2-epitio-3-benzthiazolylthiopropane has been investigated. 1,2-aminothioles were synthesized and characterized in its nucleophilic addition to amines.

Key words: 1,2-aminothiol, thiiran, 2-mercaptobenzthiazole, 1,2-epoxy-3-chloropropane

Redaksiyaya daxil oldu: 03.06.2013-cü il.
Çapa imzalandı: 02.07.2013-cü il.