

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС
ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

**АЛ ХОРАЗМИЙ НОМИДАГИ УРГАНЧ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ
ТАБИАТШУНОСЛИК ВА ГЕОГРАФИЯ ФАКУЛЬТЕТИ
«УМУМИЙ КИМЁ» КАФЕДРАСИ**

ҚАЛАНДАРОВА МАШҲУРА

БИТИРУВ МАЛАКАВИЙ ИШ

**МАВЗУ: 6-ХЛОРСУЛЬФОНИЛХИНАЗОЛИН-2,4-ДИОНЛАРНИНГ
СПИРТЛАР БИЛАН РЕАКЦИЯСИ**

Илмий раҳбар:

к.ф.н. Курязов Р.Ш.

Кафедра мудири:

к.ф.н., доц. Полвонов Х.Қ.

Урганч-2012

Мундарижа

Кириш.....	
1-боб. Адабиётлар шарҳи.	
Органик бирикмаларнинг сульфолаш ва хлорсульфониллаш реакциялари.....	
1.1. Органик бирикмаларнинг сульфолаш ва хлорсульфониллаш реакциялари.....	
1.1.1. Сульфолаш, хлорсульфониллашнинг реакцияларининг бориши ва унга таъсир қилувчи факторлар.....	
1.1.2. Ароматик ва гетероциклик бирикмаларни сульфолаш ва хлорсульфониллаш реакциялари.....	
1.2. Гетероциклик бирикмаларнинг нуклеофил алмашилиш реакциялари	
2-боб. Олинган натижалар муҳокамаси	
6-Хлорсульфонилхиназолин-2,4-дионларнинг олиниши ва уларнинг алифатик аминлар реакциялари.....	
2.1. Алмашган 1,3-диалкилхиназолин-2,4-дионлар олиниш усуллари	
2.2. Хиназолин-2,4-дионларнинг хлорсульфон кислотаси билан ўзаро таъсири	
2.3. 1,3-Диалкил-6-хлорсульфонилхиназолин-2,4-дионларнинг спиртлар билан реакциялари.....	
3-боб. Тажрибалар қисми.....	
3.1. Дастлабки моддалар синтези.....	
3.2. Хиназолин-2,4-дионларнинг хлорсульфон кислота билан реакциялари	
3.3. 1,3-Диалкил-6-хлорсульфонилхиназолин-2,4-дионларнинг спиртлар билан реакциялари.....	
ХУЛОСА.....	
Фойдаланилган адабиётлар рўйхати	
Иловалар.....	

К И Р И Ш

Ишнинг долзарблиги. Халқ хўжалигининг турли соҳаларида қўлланилаётган моддаларнинг асосий қисмини органик бирикмалар ташкил этади ва уларга бўлган талаб кун сайин ортиб бормоқда. Шунинг учун органик бирикмаларни олишнинг содда, қулай усулларини ишлаб чиқиш ва уларни иқтисодий жиҳатдан қулай бўлган манбаларини топиш кимёгарларнинг олдида турган долзарб вазифалардан биридир.

Органик моддалар қаторидаги электрофил алмашиниш реакциялари ушбу вазифаларни амалга оширишнинг асосий усулларида бири ҳисобланади. Электрофил алмашиниш реакцияларида мусбат зарядланган ион, диполнинг ёки индуцирланган диполнинг мусбат қисми ҳужум қилувчи заррачалар сифатида тушунилади. Электрофил алмашиниш реакцияларига галогенлаш, нитролаш, сульфолаш, хлорсульфониллаш, алкиллаш, хлорметиллаш, ациллаш ва бошқа реакциялар мисол бўлади.

Шу вақтгача электрофил алмашиниш реакциялари ароматик бирикмалар мисолида кенг ўрганилган. Ароматик ҳалқа билан туташган олти аъзоли гетероҳалқали бирикмалар – хиназолин-2,4-дионлар қаторидаги электрофил алмашиниш реакциялари аксинча, кам ўрганилган. Шунинг учун хиназолин-2,4-дионлар қаторида электрофил алмашиниш реакцияларини систематик ўрганиш долзарб муаммо ҳисобланади.

Хиназолин-2,4-дионлар ҳосилалари назарий жиҳатдан ҳам муҳим аҳамиятга эга. Чунки уларнинг молекулаларида бир неча реакцион марказ мавжуд: биринчи ва учинчи ҳолатлардаги азот атомлари, иккинчи ва тўртинчи ҳолатлардаги карбонил гуруҳлари ҳамда ароматик ҳалқа мавжуд бўлиб, улар ҳисобига электрофил ва нуклеофил алмашиниш реакцияларини амалга ошириш мумкин.

Хиназолин қатори бирикмалар амалий нуқтаи-назаридан катта аҳамиятга эгадир. Бу моддалар орасида кўпгина биологик фаол моддалар (гербицидлар, фунгицидлар, бактерицидлар ва фармакологик фаоллик намоён қилувчи препаратлар топилган. Шунинг учун бу синф моддалари орасида биологик фаол моддалар излаш долзарб масала ҳисобланади.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси: ароматик бирикмалар қаторида электрофил алмашилиш реакциялари батафсил ўрганилган. Лекин ушбу реакциялар гетероҳалқали бирикмалар мисолида кам ўрганилган. Шунинг учун хиназолин-2,4-дионлар қаторида хлорсульфониллаш реакцияларини ўрганиш, реакция йўналиши ва боришига таъсир этувчи омилларни аниқлаш, ҳамда синтез қилинган моддалар асосида айрим кимёвий ўзгаришларни амалга ошириш фундаментал вазифа ҳисобланади. Битирув иши ушбу вазифаларни ҳал этишга бағишланган.

Ишнинг мақсади. Хиназолин-2,4-дион ва унинг ҳосилаларини хлорсульфониллаш реакцияларини систематик тарзда ўрганиш. Ациллаш ва хлорсульфониллаш реакцияларининг йўналиши ва боришига таъсир этувчи омилларни аниқлаш. 6-Хлорсульфонилхиназолин-2,4-дионларни спиртлар билан реакцияларини ўрганиш. Синтез қилинган моддалар орасида биологик фаол моддалар излаш.

Ишнинг вазифалари: Режадаги мақсадга эришиш учун қуйидаги вазифаларни амалга ошириш зарур эди:

- 1,3-диалкилхиназолин-2,4-дионларни синтез қилиш ва уларни хлорсульфон кислота билан реакцияларини ўрганиш;
- хлорсульфонилхиназолин-2,4-дионларни спиртлар билан реакцияларини ўрганиш;
- синтез қилинган бирикмалар таркиби ва тузилишини физик-кимёвий таҳлил усуллари ёрдамида тасдиқлаш;
- синтез қилинган моддалар орасида биологик фаол моддалар излаш.

Тадқиқотлар объекти ва предмети: Тадқиқотларни объекти бўлиб хиназолин-2,4-дионларнинг хлорсульфон кислота билан электрофил алмашилиш реакциялари маҳсулотлари, ҳамда уларнинг спиртлар билан реакциялари натижасида олинган ҳосилалари.

Тадқиқотларни предмети бўлиб 6-хлорсульфонилхиназолин-2,4-дионлар, 6-бром-8-хлорсульфонилхиназолин-2,4-дион, 1,3-диалкил-2,4-диоксохиназолин-6- ва 6-бром-2,4-диоксохиназолин-8-сульфокислоталарнинг эфирлари синтези ҳисобланади.

Тадқиқот усуллари. Синтетик органик кимё усуллари, ИҚ-, ПМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, юпқа қатламли хроматография.

Илмий янгилиги: хиназолин-2,4-дион қаторидаги электрофил алмашилиш реакциялари систематик равишда ўрганилди.

1,3-диалкилхиназолин-2,4-дионларни хлорсульфон кислота билан реакциялари ўрганилди. Натижада субстрат ва реагентнинг қандай нисбатда олинишидан қатъий назар, реакция маҳсулоти сифатида фақат 6-хлорсульфонилхиназолин-2,4-дионлар ҳосил бўлиши кўрсатилди.

Синтез қилинган хлорсульфонилхиназолин-2,4-дионларни спиртлар билан реакциялари ўрганилди.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

хиназолин-2,4-дион қаторида хлорсульфониллаш реакциялари мунтазам равишда ўрганилди.

1,3-Диалкилхиназолин-2,4-дионларнинг хлорсульфон кислота билан реакцияларини ўрганиш ва 6-хлорсульфонилхиназолин-2,4-дионлар синтези натижалари

6-Хлорсульфонилхиназолин-2,4-дионларни спиртлар билан таъсири натижасида 2,4-диоксохиназолин-6-сульфокислоталарнинг эфирларининг синтези амалга оширилган.

Битирув малакавий ишнинг тузилиши ва ҳажми.

Битирув малакавий иш қўлёзма варақдан иборат. Унинг тузилиши кириш, адабиётлар шарҳи, олинган натижалар муҳокамаси, тажриба қисми ва хулосалардан ташкил топган, ... та жадвал, ... та номдаги фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловаларни ўз ичига олади.

1-БОБ. АДАБИЁТЛАР ШАРҲИ

ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ СУЛЬФОЛАШ ВА ХЛОРСУЛЬФОНИЛЛАШ РЕАКЦИЯЛАРИ

Органик моддалар асосида янги бирикмалар синтез қилиш усуллариға молекула таркибига сульфо-, хлорсульфо- ва аминогурӯҳларни киритишни мисол қилиш мумкин. Бу йўналишда кўпгина ишлар амалга оширилган ва изланишлар давом қилмоқда. Шунини таъкидлаш керакки, кўпчилик молекуласида шундай функционал гуруҳлари бўлган бирикмалар орасидан биологик фаоллиги юқори бўлган моддалар топилган.

Шунинг учун биз органик бирикмаларни хлорсульфониллаш, сульфолаш ва аминлаш реакциялари бўйича адабиётларда келтирилган маълумотларни таҳлил қилиш, реакцияларнинг бориш шароитларини ва йўналишларини ўрганишни ўз олдимизга мақсад қилиб қўйдик.

1.1. Органик бирикмаларнинг сульфолаш ва хлорсульфониллаш реакциялари

Ароматик бирикмалар молекуласи таркибига сульфогуруҳ ($-\text{SO}_3\text{H}$) киритиш реакциясига сульфолаш деб аталади. Сульфогуруҳ киритишнинг бир қанча усуллари бўлишига қарамадан, асосан, ароматик ядрогаги водороднинг алмашилиш реакцияси ҳисобига олиб борилади.

Сульфолаш реакциялари сирт-актив моддалари, сульфамид препаратлари, органик бўёқлар ва бошқа физиологик фаол моддаларнинг саноат миқёсида синтез қилинишида қўлланилади. Сульфолаш саноатда оралик маҳсулотлар олишда ҳам кенг қўлланилади ва катта аҳамиятга эга [1].

Сульфолаш реакциялари 100 йилдан ортиқ давр мобайнида саноат миқёсида кимёвий усул сифатида қўлланилиб келинган. XVIII-асрнинг охирида табиий индигони сульфолаш натижасида кўк бўёқ – индиго дисульфокислотаси синтез қилинган. Ароматик углеводородларнинг сульфокислоталари тоза ҳолда XIX-асрнинг 20-йилларида олинган.

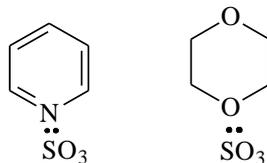
1819 йил Бранд нафталини сульфат кислота билан ўзаро таъсирдан янги бирикма ҳосил бўлганлигини кузатган. 1826 йил Фарадей тоза ҳолда нафталин сульфокислоталарининг 2 та изомерини ажратиб олган.

Ушбу маълумотлардан кўришиб турибдики, сульфолаш реакциялари кўп йиллардан бери маълум бўлиб келган ва улар кенг миқёсда қўлланилмоқда. Шунинг учун биз сульфолаш реакцияларининг бориши, йўналиши тўғрисидаги маълумотларни йиғиш, унга таъсир этувчи омиллар бўйича адабиётларда келтирилган маълумотлар билан танишиш ва уларни таҳлил қилишни режалаштирдик.

1.1.1. Сульфолаш, хлорсульфониллашнинг реакцияларининг бориши ва унга таъсир қилувчи факторлар

Ароматик бирикмаларни сульфолаш реакцияларида сульфоловчи агент сифатида турли концентрацияли сульфат кислота (техникада 92-93% сульфат кислотаси бўлган купорос мойи ёки 100% сульфат кислотаси бўлган моногидрат), олеум ёки таркибида турли миқдорда SO_3 бўлган тутовчи сульфат кислота қўлланилади. Энг кўп қўлланиладиган олеум бу таркибидаги SO_3

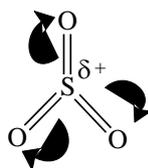
миқдори 25% дан 65% гача бўлган олеум ҳисобланади, чунки улар оддий шароитда қотиб қолмайди ва ушбу моддаларни ташиш осон бўлади. Шунингдек хлорсульфон кислотаси (ClSO₂OH) сульфат ангидриди SO₃ ҳамда сульфат ангидриднинг пиридин ёки диоксан билан ҳосил қилган комплекслари ишлатилади [1].



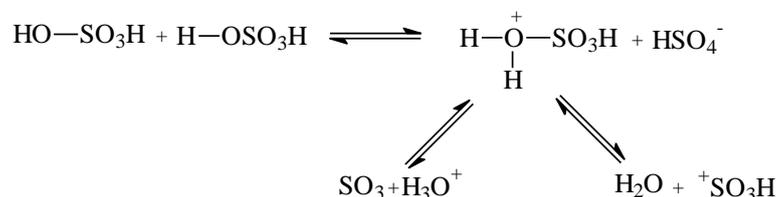
Сульфолаш реакциясида ишлатиладиган олеумнинг фоизи сульфат ангидридининг монагидратдаги эритмасининг масса улушидир. Масалан 25% олеум 25 г SO₃ ва 75г H₂SO₄ дан иборат 100 г эритмадир.

Сульфововчи агентлардан ҳосил бўладиган электрофил заррачаларни қуйидагича тасаввур қилиш мумкин:

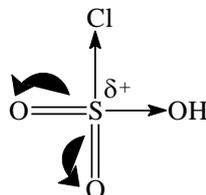
Сульфат ангидриди SO₃. Бу молекуладаги S-O боғлари қутбли бўлганлиги учун олтингугурт атоми атрофида электрон зичлик кескин камаяди ва у қисман мусбат зарядланади. Шунинг учун электрофил заррача ва Льюис кислотаси ҳисобланади [2,3].



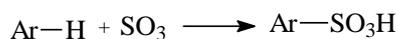
Моногидрат, яъни 100% ли сульфат кислотасида эса қуйидаги электрофил заррачалар ҳосил бўлиши мумкин.



Олеумда – SO₃ ва SO₃·H₂SO₄, яъни H₂S₂O₇ каби сульфововчи агентлар мавжуд бўлиши мумкин. Хлорсульфон кислотадаги электрофил заррачани қуйидагича тасаввур қилиш мумкин:



Турли концентрацияли сульфат кислота билан сульфолаш қайтар реакция бўлса, сульфат ангидрид билан сульфолаш эса қайтмасдир.

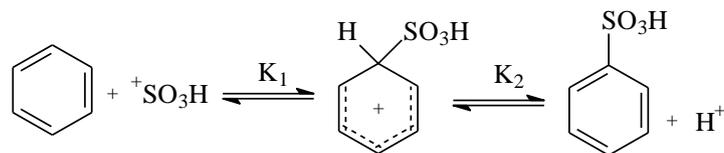


Хлорсульфон кислотаси билан сульфолаш реакцияси икки босқичда боради [4-6]:



Реакциянинг биринчи босқичи ароматик ядрогаги электрофил алмашиниш – сульфолаш, иккинчиси эса олтингугурт атомидаги нуклеофил алмашинишдир.

Сульфовичи электрофил заррача $^+\text{SO}_3\text{H}$ бўлган вақтдаги реакция механизмини қуйидагича кўрсатиш мумкин:



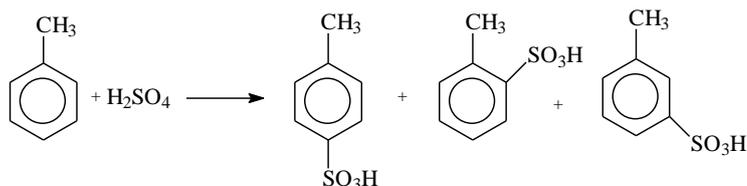
Реакцияда π -комплекс ҳосил бўлиш босқичи жуда тез амалга ошганлиги учун у реакциянинг умумий тезлигига таъсир қилмайди. Шунинг учун юқоридаги схемада π -комплекс ҳосил бўлиш босқичи тушириб қолдирилган.

Юқоридаги механизм схемасига мувофиқ, сульфолаш реакциясининг тезлиги σ -комплекс ҳосил бўлиш босқичи тезлигига ҳам, протоннинг чиқиб кетиш босқичи тезлигига ҳам боғлиқ. Кислота ёки SO_3 нинг кислотадаги концентрацияси юқори бўлса, аралашмада нуклеофил HSO_4^- нинг концентрацияси кам бўлади. Шунинг учун бундай шароитда протоннинг чиқиб кетиш тезлиги кескин камаяди ва реакциянинг умумий тезлиги шу босқич тезлигига боғлиқ бўлиб қолади. Бу эса реакцияда кинетик изотоп эффект пайдо бўлишига сабаб бўлади [6-8].

Агар реакция 96 % ли ва ундан кам концентрацияли сульфат кислотаси билан олиб борилса аралашмада HSO_4^- нуклеофилнинг концентрацияси ортади ва иккинчи босқичдаги протоннинг чиқиб кетиш тезлиги ортади. Бундай шароитда реакциянинг умумий тезлиги σ -комплекс ҳосил бўлиш босқичи тезлигига боғлиқ бўлади ва кинетик изотоп эффект кузатилмайди.

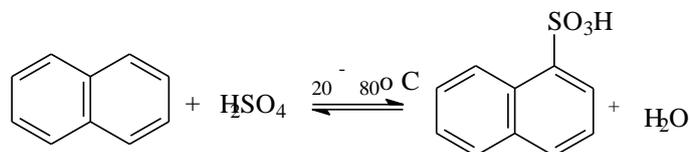
Сульфат кислота билан сульфолаш реакцияси қайтар бўлганлиги сабабли биргина ароматик бирикмани турли шароитларда сульфолаш билан турли изомер арилсульфоқислоталар олиш мумкин. Бу шароитлар реакциянинг кинетик ва термодинамик назорат шароитларидир. Мисол тариқасида толуолни ёки нафталинни сульфолаш реакцияларини келтириш мумкин:

Толуол 94-96 % ли сульфат кислота билан уй температурасида сульфоланганда 50% орто- ва 50% пара-толуолсульфоқислота олинган, мета-толуолсульфоқислота эса ҳосил бўлмаган. Реакциянинг бу шароити кинетик назорат шароити бўлиб, айнан шу орто- ва пара-ҳолатлардаги реакциянинг тезлиги бензол ҳалқасидаги метил гуруҳи таъсирида катта бўлади. Шу реакция 120-150 $^{\circ}\text{C}$ да олиб борилса 85-90% пара-, 10-15% орто-толуолсульфоқислоталар ва жуда оз миқдорда мета-толуолсульфоқислота ҳосил бўлади [6-8].



Сульфолаш учун 90% ли сульфат кислота олиб, реакция 180-200 $^{\circ}\text{C}$ да ўтказилганда, 41% пара-, 55% мета- ва 4% орто-толуолсульфоқислоталар ҳосил бўлади. Реакциянинг бу шароити термодинамик назорат шароити бўлиб, барқарор пара- ва мета-толуолсульфоқислоталар ҳосил бўлишига сабаб бўлади. Худди шу шароитда орто- ёки пара-толуолсульфоқислоталар алоҳида – алоҳида

қиздирилганда ҳам худди шундай аралашма ҳосил бўлади. Бунга сабаб орто-ёки пара-толуолсульфокислоталар десульфоланишга учраб, аралашмада барқарор мета-толуолсульфокислота кўпайиб боради. Худди шундай манзарани нафталинни сульфолаш реакциясида ҳам кузатиш мумкин. Нафталинни 100% ли сульфат кислота (моногидрат) билан 20-80 °С да сульфолаганда α-нафталинсульфокислота ҳосил бўлади [1,7].

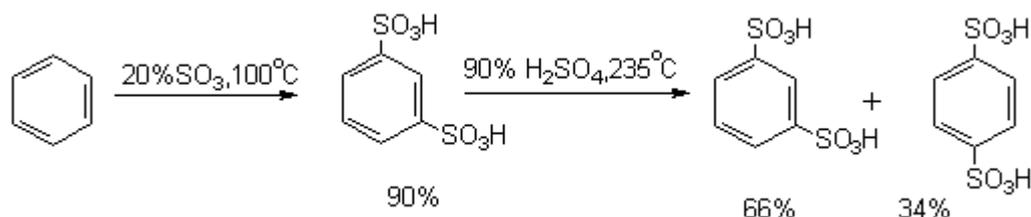


Агар реакция 120-160⁰С да олиб борилса ёки α-нафталинсульфокислота сульфокислота моногидрати шу температурада қиздирилса, β-нафталинсульфокислота ҳосил бўлади.

Худди толуолнинг орто- ва пара-ҳолатлари каби нафталиннинг α-ҳолати унинг β-ҳолатига нисбатан реакция қобилияти катта. Шунинг учун паст температурада (кинетик назорат шароитида) α-нафталинсульфокислота ҳосил бўлади. α-нафталинсульфокислота юқори температурада ва сульфат кислота таъсирида β-изомерга нисбатан осон протонланади ва десульфоланиш реакцияси содир бўлади. Шунинг учун юқори температурада (термодинамик назорат шароитида) термодинамик барқарор β-нафталинсульфокислота ҳосил бўлиши кузатилади. Шундай қилиб, сульфолаш реакцияси бошқа электрофил алмашилиш реакцияларидан қайтарлиги ва реакцияда кинетик изотоп эффект кузатилиши билан фарқ қилади. Реакциянинг қайтарлиги тўғри ва тесқари реакцияларнинг фаолланиш энергиясидаги фарқнинг камлиги билан тушунтирилади.

1.1.2. Ароматик ва гетероциклик бирикмаларни сульфолаш ва хлорсульфониллаш реакциялари

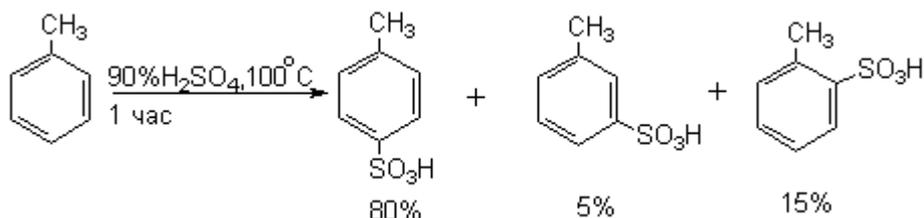
Бензолга 92-94% ли сульфат кислота 40-50⁰С ҳароратда таъсир қилинганда 90-96% унум билан бензолсульфокислота ҳосил бўлади. Молекула таркибига сульфогуруҳнинг киритилиши реакция тезлигини камайтиради. Иккинчи сульфогуруҳ киритилганда реакциянинг тезлиги 10⁴ марта камаяди. Шунинг учун мета-бензолсульфокислота олиш бензолга каттиқ шароитда ортиқча миқдордаги 20% ли олеум билан 100⁰С ҳароратда ёки 60% ли олеум билан 60-80⁰С да таъсир қилиш натижасида олиб борилади. м-Бензолсульфокислота 90% ли сульфат кислота билан узоқ вақт 235 °С да қиздирилганда 66% мета- ва 34% пара-бензолсульфокислота аралашмаси ҳосил бўлади [9-11].



мета-Бензолдисульфокислотани яна сульфолаш натижасида учинчи сульфогуруҳни киритиб, 1,3,5-бензолтрисульфокислотага айлантириш

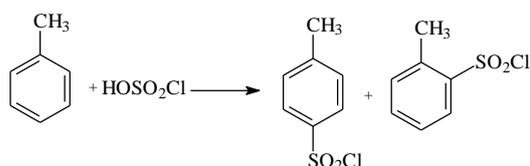
реакцияси 60% ли олеум билан 250 °С ҳароратда симоб сульфат иштирокида олиб борилади.

Бензолга нисбатан унинг гомололари, масалан толуол бир неча марта осонроқ сульфоланади. Бу реакция 100 °С да концентрланган сульфат кислота билан боради ва асосан пара-толуолсульфокислота, шунингдек озгина микдорда орто- ҳамда мета-толуолсульфокислоталар ҳосил бўлади [11].

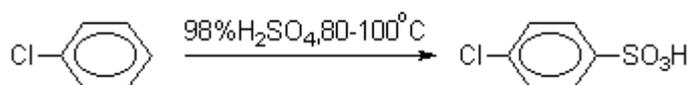


пара-Толуолсульфокислота концентрланган HCl да ёмон эрийди ва у тоза ҳолда олинган толуолсульфокислоталар аралашмасидан сувли эритмасини водород хлорид билан тўйинтириш орқали ажратилади.

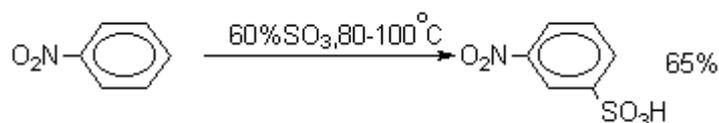
Толуолни сулфохлорлаш сахарин олишнинг бир босқичи ҳисобланади. Сулфохлорлаш хлорсульфон кислота билан олиб борилади. Реакция натижасида пара- ва орто-толуолсульфохлоридларнинг аралашмаси ҳосил бўлади [2, 10].



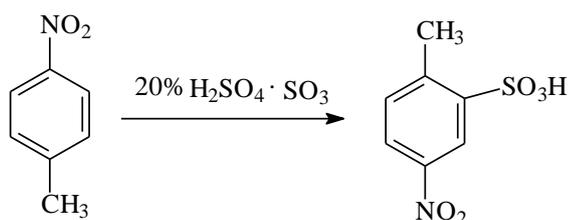
Хлорбензол ва бошқа галогенбензолларни сульфолаш реакциялари бензолни сульфолаш реакцияларидан бир нечта ўн марта секин боради ванатижада пара-хлорбензолсульфокислота ҳосил бўлади. Ушбу реакцияларда маҳсулотнинг орто-изомери деярли умуман ҳосил бўлмайди [11].



Нитробензолни 60% ли олеум билан 80-100°C да сульфолаганда фақат мета-нитробензолсульфокислота ҳосил бўлади [11-13].



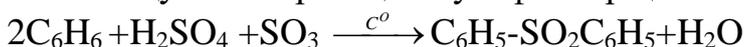
Пара-нитротолуол 20% ли олеум билан сульфолаганда, келишилган ориентацияланиш бўйича кутилганидек 4-нитро-2-толуолсульфокислота ҳосил бўлади.



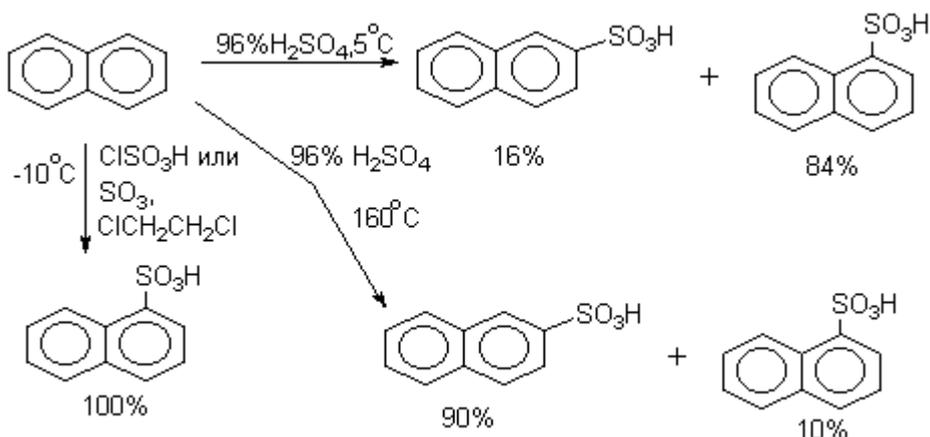
Ароматик бирикмаларни сульфолашда турли реакциялар боради: Биринчи реакция-сульфолаш реакциясининг қайтар реакция эканлигидир.

Иккинчи қўшимча реакция - оксидлаш бўлиб, бу юқори ҳароратда тезлашади. Бунда реакция аралашмаси бутунлай кўмирга айланади ва сульфат ангидрид ажралиб чиқади.

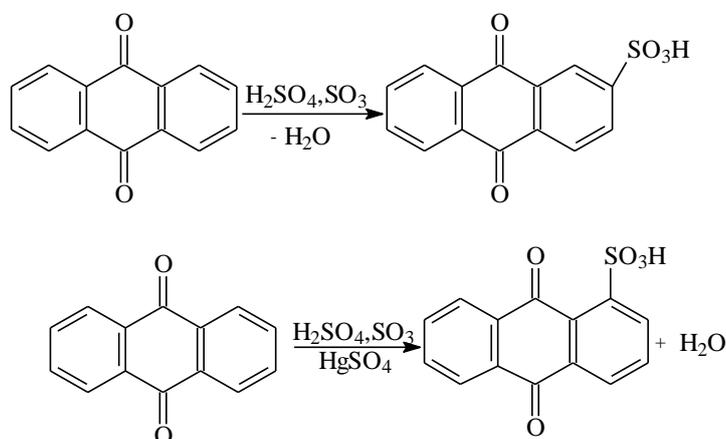
Учинчи қўшимча реакция-сульфонлар ҳосил бўлади [14,15]:



Нафталинни сульфолаганда реакция шароитига қараб, α - ёки β -нафталинсульфокислоталар ҳосил бўлади. Паст ҳароратда асосан, α -, юқори ҳароратда эса β - нафталинсульфокислоталар ҳосил бўлади [11,16].

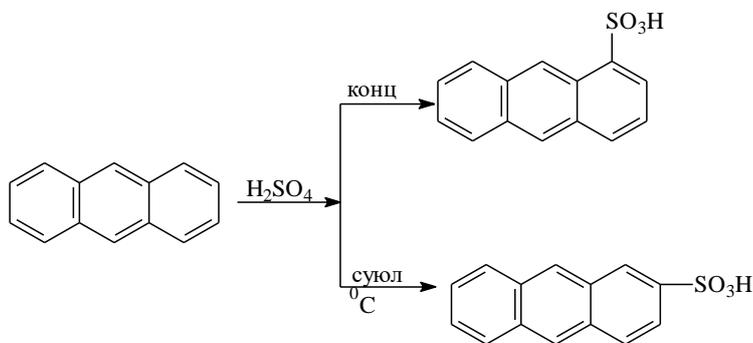


Антрохинон сульфолаганда β -антрохинонсульфокислота ҳосил бўлади. Аммо реакцияда катализатор сифатида симоб сульфат (М.А.Ильинский 1891 йил) қўлланилса, асосан α -изомер чиқади [2,6, 11].



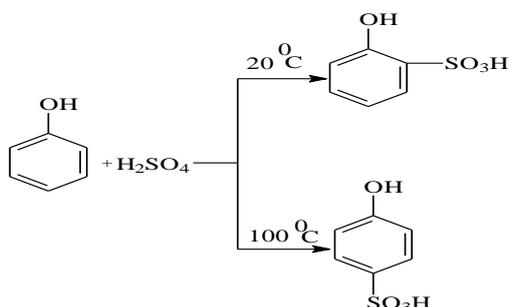
Катализатор антрохиноннинг α -ҳолати ҳисобига симоб органик бирикма ҳосил қилади ва у сульфат ангидрид таъсирида α - антрохинонсульфокислотага айланади.

Антраценни сульфолаш эса ҳароратга ва сульфат кислотанинг концентрациясига боғлиқ бўлади. Паст ҳарорат ва концентранган сульфат кислотада асосан α -антраценсульфокислота, юқори ҳарорат ва суюлтирилган кислотада β - антраценсульфокислота ҳосил бўлади [11].



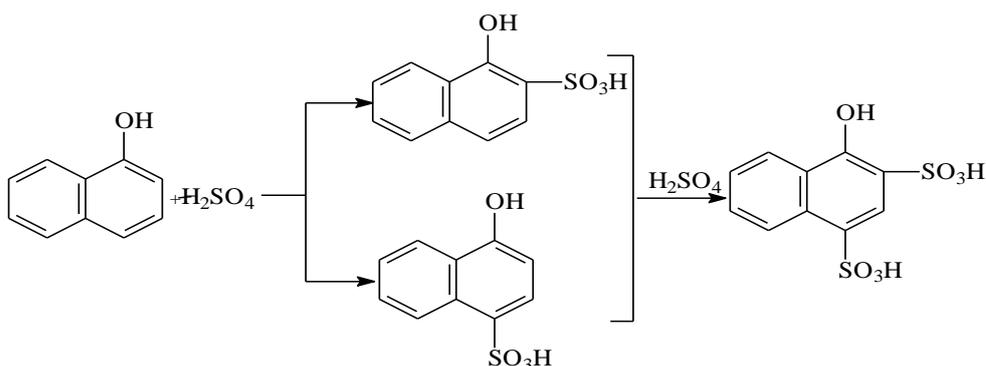
Фенол ва нафтолларни сульфолаш катта аҳамиятга эга, чунки улардан олинадиган бўёқларнинг сувда эрувчанлиги юқоридир.

Фенол сульфоланганда, о- ва п-фенолсульфокислоталарнинг аралашмаси ҳосил бўлади, уй ҳароратида о-изомер, 100°C да эса п-изомер ҳосил бўлади [6]:

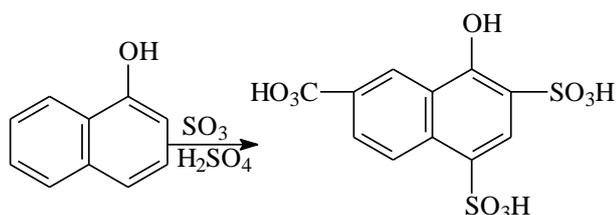


Фенолга майин таъсир этадиган сульфолаш агентларидан пиридинсульфотриоксид ёки диоксансульфотриоксид таъсир этилса, фақат п-фенолсульфокислота ҳосил бўлади.

α-Нафтол сульфоланса, дастлаб 1-нафтол-2- ва 1-нафтол-4-сульфокислоталарни ҳосил қилади. Агар нафтолни сульфат кислота билан сульфолаш узокроқ вақт ичида олиб борилса, 1-нафтол-2,4-дисульфокислота ҳосил бўлади:

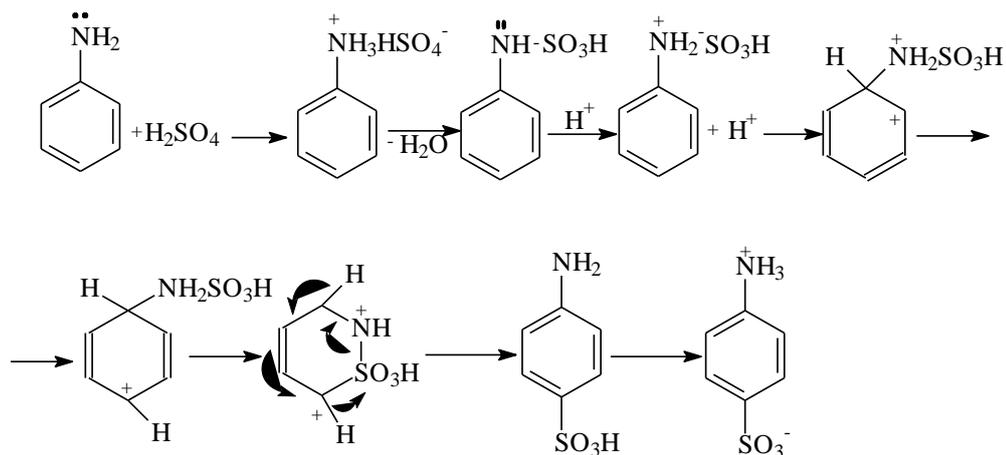


Тутайдиган сульфат кислота ёрдамида сульфоланса, фақатгина битта модда-1-нафтол-2,4,7-трисульфокислота ҳосил бўлади:

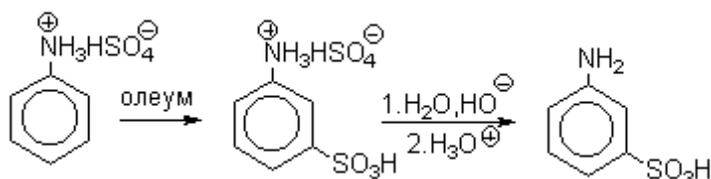


Анилин сульфат кислота билан реакцияга киришиб туз беради.

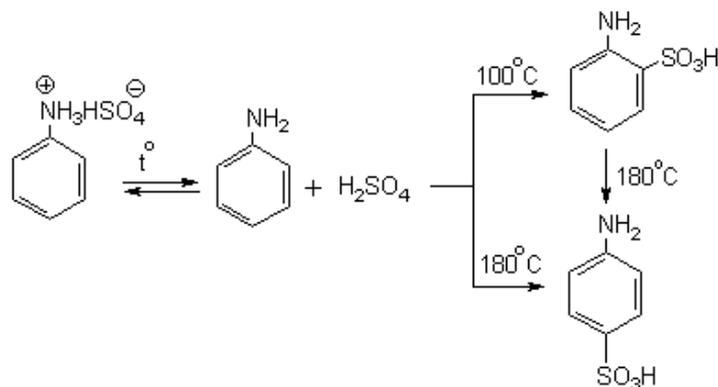
Аммо янги тайёрланган туз 180-190 °С да бир неча соат давомида киздирилса, *n*-анилинсульфокислотага (сульфанил кислотага) айланади. Реакция қуйидагича боради [1,2,7]:



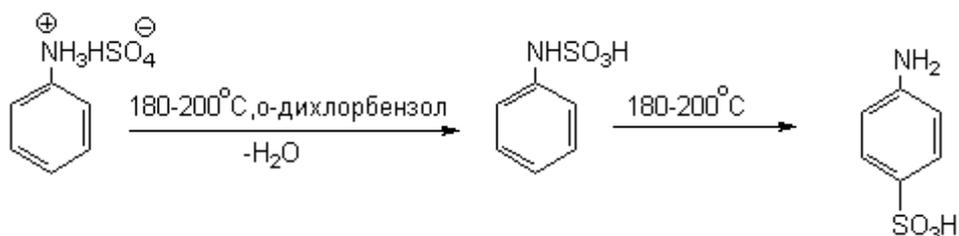
Аминогурух биринчи турдаги кучли электронодонор ориентант ҳисобланади, лекин 90-100% ли сульфат кислота ёки олеум эритмасида протонланади ва мувозанат амалий жиҳатдан олганда протонланган ҳолатга йўналади. Аммоний группаси NH_4^+ кучли электроноакцептор ўринбосар бўлиб, сульфолаш реакцияси тезлигини секинлаштиради ва кейинги келадиган электрофил заррача мета-ҳолатга йўналади ҳамда метанил кислотаси ҳосил бўлади [1,2,7].



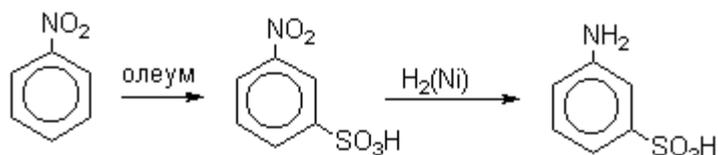
Ароматик аминларнинг гидросульфатларини 100-200 °С ҳароратда курук ҳолда ёки юқори ҳароратда қайнайдиган органик эритувчиларда (асосан орто-дихлорбензолда) киздириш натижасида орто- ва пара-аминобензолсульфокислоталар синтези амалга оширилади. 100 °С ҳароратда амалий жиҳатдан тоза орто-изомер (ортанил кислота, кинетик назорат маҳсулоти) ва 180-200 °С ҳароратда эса пара-изомер (сульфанил кислота, термодинамик назорат маҳсулоти) ҳосил бўлади [8].



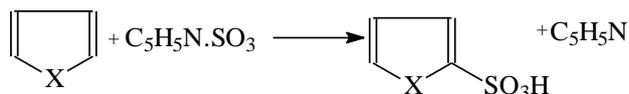
Бундан ташқари, адабиётлардаги маълумотларга қараганда юқори температурада конкурент жараён - сульфамин кислотаси ҳосил бўлиши юз беради ва кейин изомерланиш туфайли сульфогурух ҳалқанинг пара-ҳолатига ўтади.



Нитробензолни олеум иштирокида сульфолаш натижасида ҳосил бўладиган мета-нитробензолсульфокислотани қайтариш орқали саноатда мета-аминобензолсульфокислотани (метанил кислотаси) синтези амалга оширилади [6-8].

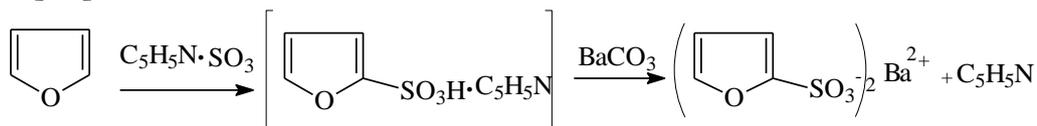


Фуран, тиофен, пиррол каби электрофил алмашилиш реакцияларига осон киришувчи гетероҳалқали бирикмалар кучсиз сульфовлчи агентлар билан – сульфат ангидриднинг пиридин ёки диоксан билан ҳосил қилган комплекслари ёрдамида сульфоланади. Бу гетероҳалқали бирикмалар ичида кислота таъсирига чидамли бўлган тиофен, хатто концентрланган сульфат кислота билан ҳам сульфолашиши мумкин [17,18].

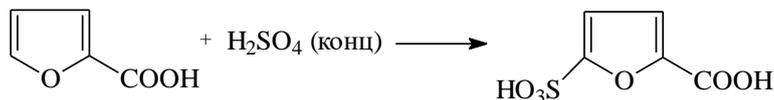


Қуйида бу борадаги тўлароқ маълумотларни келтириб ўтамыз.

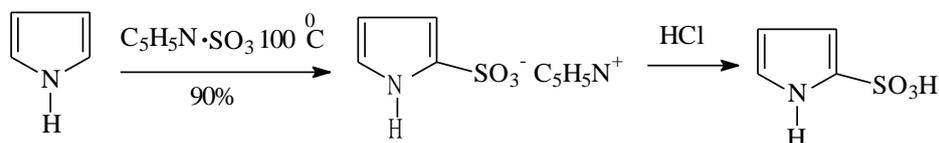
А.П. Терентьев ва унинг ходимлари томонидан сульфолашда юмшоқ сульфовлчи агент - пиридинсульфотриоксидин қўллашни методикаси ишлаб чиқилган [19].



Фуран ҳалқасида электроноакцептор ўринбосарлар турганда сульфолашни концентрланган сульфат кислота иштирокида олиб бориш мумкин. Масалан фуран-2-карбон кислотага таъсир қилинганда фуран-2-карбон-5-сульфокислота ҳосил бўлиши аниқланган.

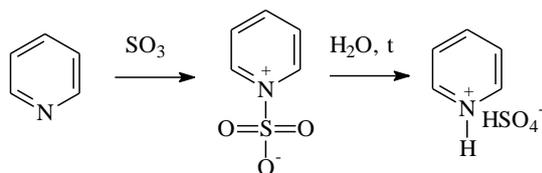


Муаллифлар [20] пирролни сульфолаш учун юмшоқ сульфовлчи агент - пиридинсульфооксидни қўллашган ва пиррол осонгина пиррол-2-сульфонатга айланган.

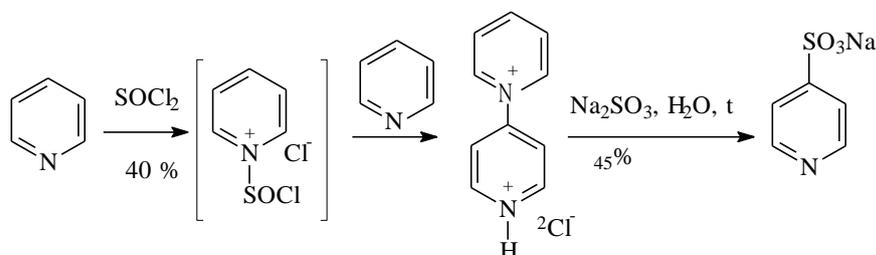


Пиридинни олтингугурт (VI)-оксид билан ўзаро таъсирдан кристалл ҳолдаги пиридинсульфотриоксид комплекси юқори унумда ҳосил бўлиши

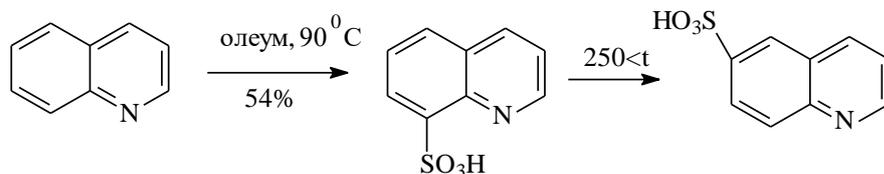
аниқланган [21]. Бу маҳсулот сув таъсирида гидролизланганда сульфат кислота ва пиридин ҳосил бўлади.



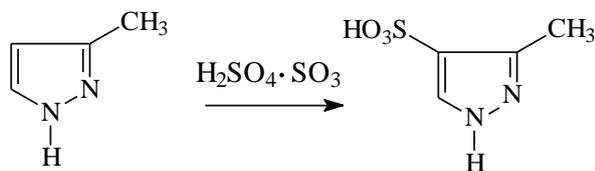
Пиридинни 20 °С да тионилхлорид билан реакциясидан синтетик жихатдан муҳим бирикма синтез қилинади. У осонгина пиридин-4-сульфо кислота тузига айланиши мумкин [22].



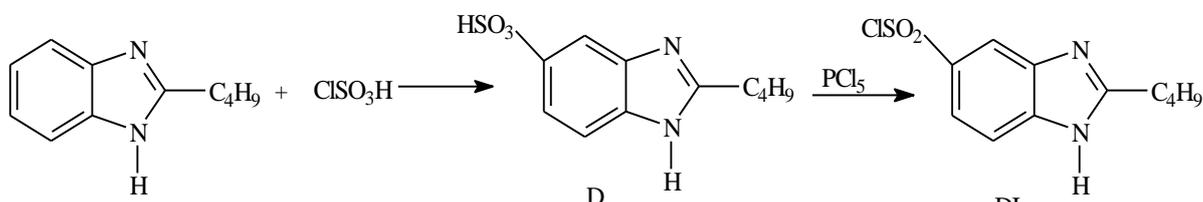
Хинолинни 30 % ли олеум билан 90 °С да сульфолаганда 54 % унум билан хинолин-8-сульфо кислота синтези амалга ошади. Шундай реакция изохинолин учун қилинганда сульфогуруҳ 5-ҳолатга йўналади [23]. Ушбу реакциялар юқори ҳароратда олиб борилганда хинолин-8-сульфо кислота ва изохинолин-5-сульфо кислоталар изомерланиб, 6-сульфо кислоталар чиқиши аниқланган [24].



Пиразол молекуласини сульфолаш реакциялари қаттиқ шароитда боради. 3-метилпиразолни 100 °С да 6 соат давомидида 20% ли олеум иштирокида олиб борилади ва сульфововчи агент молекуланинг 4-ҳолатига таъсир қилади ва 3-метилпиразол-4-сульфо кислота синтез қилинади [25].

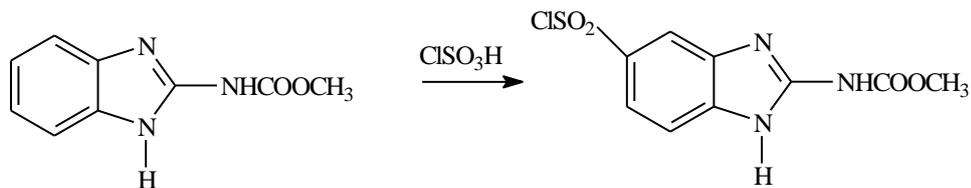


Д.В.Федюк ва бошқалар [26] томонидан 2-бутилбензимидазолнинг хлорсульфон кислотаси билан реакциясидан юқори унум билан 2-бутилбензимидазол-5-сульфо кислота синтез қилинган. Унга PCl₅ таъсирида сульфохлорид ажратиб олинган. Бу реакция шароитида электрофил агент 5-ҳолатга бориши кўрсатилган.

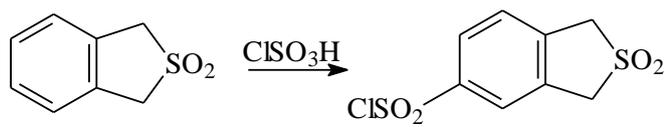


Бензимидазол ҳосиласи бўлган бензимидазол карбамин кислотасининг метил эфири хлорсульфон кислотаси билан таъсирлаштирилганда 5-

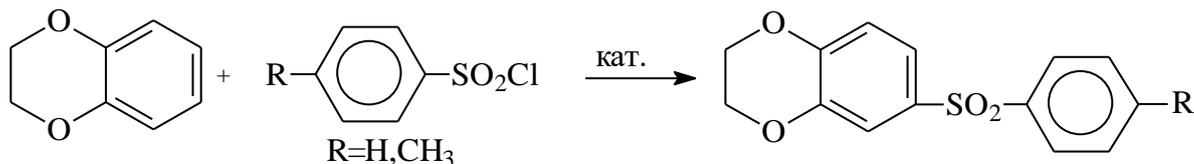
хлорсульфонилбензимидазол карбамин кислотасининг метил эфири ҳосил бўлиши аниқланган. Бу хлорсульфониллаш реакцияси учун оптимал шароит топилган. Реакция маҳсулоти унуми паст температураларда (2-5°C) юқори (89,2%) бўлган [27].



5-Хлорсульфонил-1,3-дигидробензо[с]тиофен-2,2-диоксид олишда электрофил реагент сифатида хлорсульфон кислотаси ишлатилган [28]. Реакция 120-125°C температурада ўтказилган.



Қ.Н.Аҳмедов ва ҳаммуаллифлари томонидан [29] бензодиоксан-1,4 нинг арилсульфохлоридлар билан оз миқдордаги катализаторлар иштирокидаги реакциялари ўрганилган. Натижада арилсульфохлоридлар таркибига кирган CH_3 -гурухи уларнинг реакцияга киришиш қобилиятини ва маҳсулот унумини пасайтиради деган хулосага келишган.



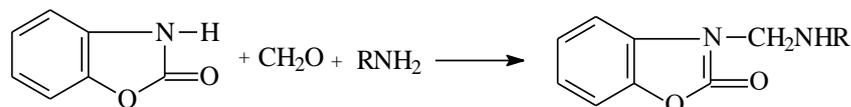
Адабиётлардаги маълумотларнинг таҳлилидан шу маълум бўлдики, органик бирикмалар молекуласини сульфолаш, хлорсульфониллаш, арилсульфониллаш реакциялари қадимдан ўрганилиб келаётган усуллардан бўлиб, бу усуллар ҳозирги давргача қўлланилиб ўз имкониятларини йўқотмаган.

Ароматик ва гетероциклик бирикмаларнинг электрофил алмашиниш реакцияларидаги реакция қобилияти қанчалик паст бўлса, сульфолаш учун шунча кучли сульфоловчи агентлар ишлатилади.

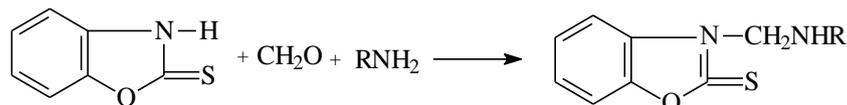
Маълумки, хиназолин-2,4-дионлар асосида янги гетероҳалқали сульфобирикмалар олиш имкониятлари жуда кам ўрганилган. Уларнинг ароматик ядросига борадиган сульфолаш, хлорсульфониллаш реакциялари тўғрисида маълумотлар келтирилмаган. Шунинг учун ушбу реакцияларни ўрганиш кимёвий жиҳатдан муҳим аҳамият касб қилади.

1.2. ГЕТЕРОЦИКЛИК БИРИКМАЛАРНИНГ НУКЛЕОФИЛ АЛМАШИНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

Гетероциклик бирикмалардан - бензоксазолин-2-онни Манних реакциясига киритилиб, қатор аминоалкил ҳосилалар олинган [30-31].



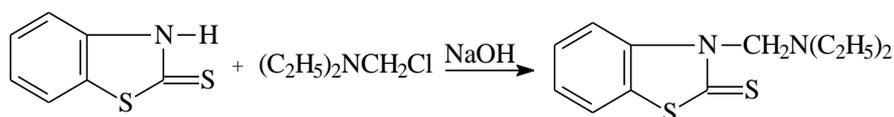
Шуни таъкидлаб ўтиш жоизки, ушбу реакциялар шароитида бензоксазолин-2-тиондан [32,33-35] N-аминоалкилмаҳсулотлар олинган, яъни реакция электрон зичлиги кўп бўлган атомга кетади.



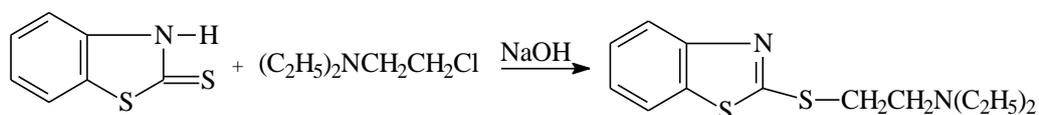
Бензотиазолин-2-тион (БТТ) ва бензимидазолин-2-тион (БИТ) ҳам молекуларида -NH-C=S, гуруҳ тутганлиги сабабли икки ёқламали реакцион қобилият намоён қилади, яъни азот ва олтингугурт атомлари бўйича маҳсулотлар ҳосил қилади.

БТТ ва БИТ ларнинг N- ва S- алкилҳосилаларини олиш учун турли алкилловчи агентлардан фойдаланилган ва ушбу маълумотлар адабиётларда кенг ёритилган [36,37].

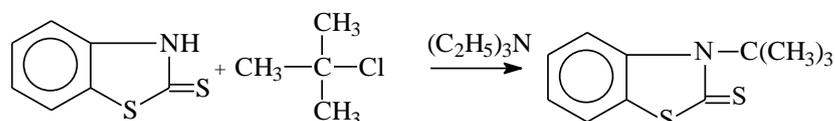
БТТ ва БИТ лар галогенҳосилалар билан асосан S-алкилмаҳсулотлар ҳосил қиладилар. Масалан, БТТ нинг натрийли тузининг диэтилхлорметиламин билан реакцияси 20-45⁰С да спиртда ёки толуолда олиб борилиб 3-(диэтиламинометил)-бензотиазолин-2-тион 60 % ли унум билан олинган [38].



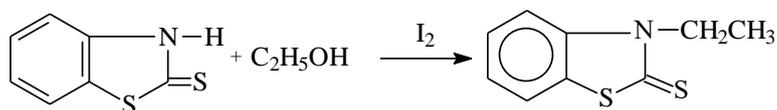
Шуниси қизиқки, БТТ нинг диэтил-β-хлорэтиламин билан худди шу шароитдаги реакцияси натижасида S-диэтиламиноэтилҳосила олинган [38], яъни олтингугурт атоми бўйича маҳсулот олинган



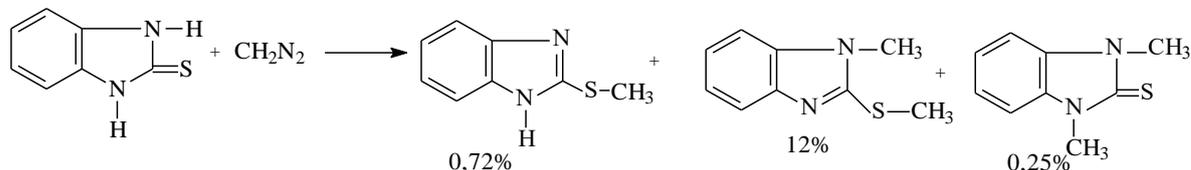
БТТ нинг учламчи бутилхлорид билан триэтиламин иштирокидаги 44⁰С да олиб борилган реакциясида 39.8% унум билан азот атоми бўйича маҳсулот олинган бўлиб, 0,42% унум билан S-алкил маҳсулот ҳосил бўлиши кўрсатилган ва N- алкилмаҳсулотни ҳосил бўлиши бевосита N-алкиллаш маҳсули эканлиги аниқланган [39].



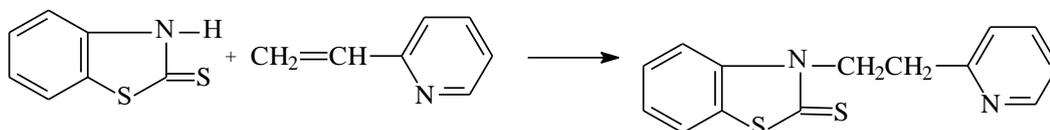
Ушбу реакция юқорироқ ҳароратда (230⁰С) олиб борилганда фақат N-алкилмаҳсулот ажратиб олинган [40].



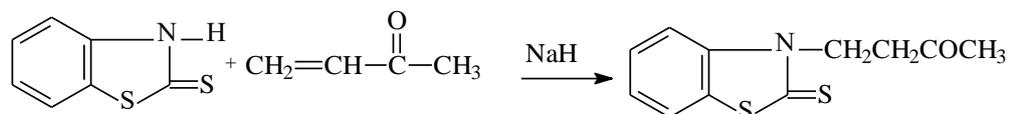
БИТ ни диазометан билан реакцияси хона ҳароратида 20 кун давомида олиб борилганда реакциянинг асосий маҳсулоти сифатида 2-метилтиобензидазол (72%) ва 12% ли унум билан 1,2-диметилбензидазолин-2-тион ҳосил бўлган [41]. Ундан ташқари 1,3-диметилбензидазолин-2-тион ҳам оз миқдорда (0,25%) ажратиб олинган.



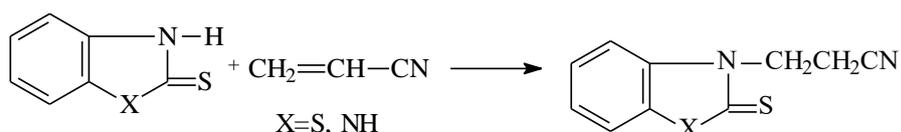
Шуни таъкидлаб ўтиш жоизки, БТТ ни 2-винилпиридин билан реакцияси натрий гидрид иштирокида 40-45⁰С да [42] ёки сирка кислотада 110-115⁰С да [43] олиб борилиб, фақат N-атом бўйича маҳсулот олинган.



БТТ билан метилвинилкетонни реакцияси NaH ёки натрий метилат иштирокида ўрганилиб юқори унум (89-95%) билан N-изомер олинган [42,44].



Бироз аввал БТТ ва БИТ ларни акрилонитрилга нуклеофил бирикиш маҳсулотига S-изомер деб қараб келинган эди [45]. Лекин кейинроқ асослик хусусиятига эга бўлган катализаторлар иштирокида ушбу реакцияларда фақат N-цианэтилмаҳсулотлар ҳосил бўлиши кўрсатилди [46-48].



Адабиётдаги маълумотлар таҳлилидан маълумки, ароматик бирикмаларнинг нуклеофил алмашиниш реакциялари гетероциклик бирикмаларнинг нуклеофил алмашиниш реакцияларига нисбатан кенг ўрганилган. Буни ароматик бирикмаларнинг нуклеофил алмашиниш реакциясига кириш қобилиятининг юқорилиги билан тушунтириш мумкин.

Адабиётлар шарҳидан маълумки, 6-хлорсульфонилхиназолин-2,4-дионларнинг алкоғоллаш ва гидролизлаш реакциялари ўрганилмаган. Ушбу реакцияларнинг йўналиши ва боришини аниқлаш, хиназолин-2,4-дион асосида янги моддалар синтез қилиш ва нуклеофил алмашиниш реакцияларига киришиш қобилиятини аниқлаш муҳим аҳамият касб этиши мумкин. Чунки хиназолин-2,4-дион ҳосилалари орасидан кучли биологик фаолликка эга бўлган моддалар топилган. Шунинг учун биз хиназолин-2,4-дионларнинг хлорсульфониллаш ва улар маҳсулотларининг нуклеофил алмашиниш реакцияларини ўрганишни мақсад қилиб қўйдик.

2-Боб. ОЛИНГАН НАТИЖАЛАР МУҲОКАМАСИ

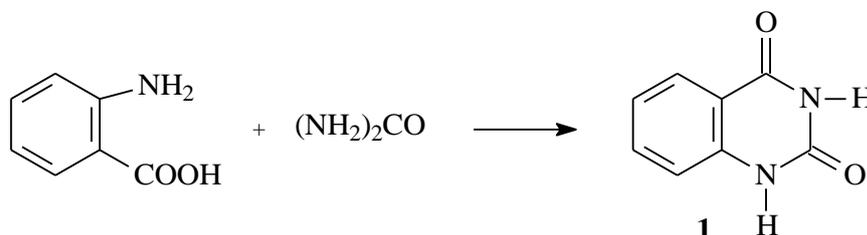
6-Хлорсульфонилхиназолин-2,4-дионларнинг олиниши ва уларнинг спиртлар билан реакциялари

Адабиётлар шарҳида келтирилган маълумотлардан маълумки ароматик, гетероциклик ва ароматик ҳалқа билан конденсирланган беш аъзоли гетероциклик бирикмаларнинг нуклеофил алмашиниш реакциялари нисбатан яхши ўрганилган. Лекин ароматик ҳалқа билан конденсирланган олти аъзоли гетероциклик бирикмалар – 6-хлорсульфонилхиназолин-2,4-дионлар учун кам ўрганилганлигича қолмоқда. Шуларни ҳисобга олган ҳолда, биз хиназолин-2,4-дионларнинг янги ҳосилаларини синтез қилиш, хлорсульфониллаш реакцияларининг маҳсулотларини нуклеофил агентлар ўзаро таъсирини ўрганишни ўз олдимизга мақсад қилиб қўйдик.

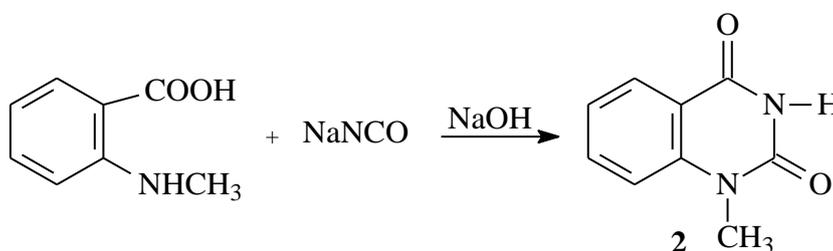
2.1. Алмашинган 1,3-диалкилхиназолин-2,4-дионлар олиниш усуллари

Хиназолин-2,4-дионлар - ароматик ҳалқа билан конденсирланган 2 та азот атоми тутган олти аъзоли гетероциклик бирикмалар қаторига кирувчи моддалар ҳисобланади.

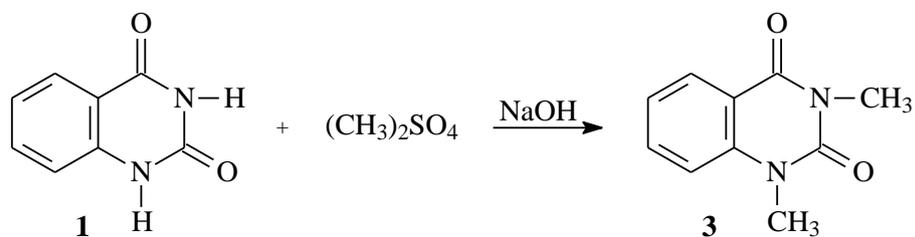
О-Аминобензой кислотасининг (антранил кислотаси) мочевина билан 150-160°C температурада циклланиши натижасида хиназолин-2,4-дион (1) синтези амалга оширилади [49].



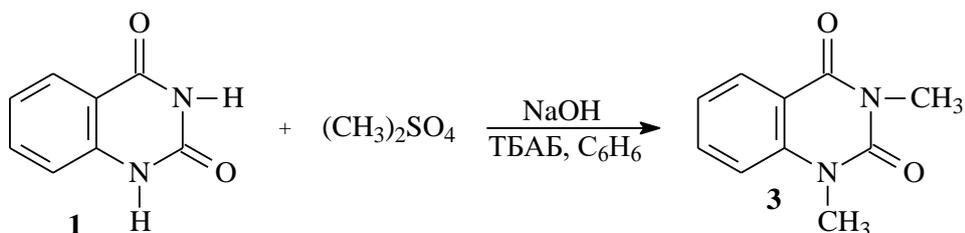
N-метилантранил кислотани ва натрий цианат билан 1:1,5 моль нисбатда 70-75 °C ҳароратда циклланиши натижасида 1-метилхиназолин-2,4-дион (2) синтези амалга оширилади [50].



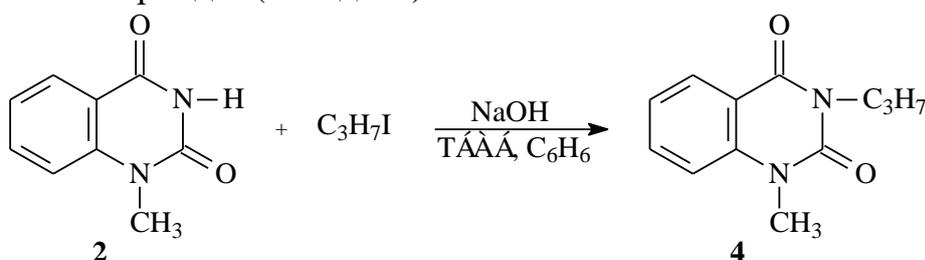
Хиназолин-2,4-дионни ишқорий шароитда ортиқча миқдордаги диметилсульфат билан алкиллаш натижасида 1,3-диметилхиназолин-2,4-дион 3 синтези 61% унум билан амалга оширилган. (А усул) [51] (1-жадвал).



Шуни таъкидлаш керакки, ушбу реакцияларни фазалараро катализ шароитида тетрабутиламмонийбромид ёрдамида [51] амалга оширилганда 1,3-диметилхиназолин-2,4-дионни унуми 85% га ошди (Б усул) (1-жадвал).



1-Метилхиназолин-2,4-дионни пропилийодид билан фазалараро алкиллаш реакцияси усулида олиб борилганда 1-метил-3-пропилхиназолин-2,4-дион (4) синтези амалга оширилди. (1-жадвал).

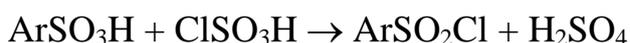
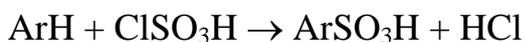


1-Жадвал. Хинозолин-2,4-дионларнинг (1-6) физик-кимёвий тавсифлари

Бирикма	Брутто-формула	Суюқланиш ҳарорати, °С (қайта кристаллаш учун эритувчи)	R _f (бен:ац -5:1)	Унум, %	
				А усул	Б усул
1	C ₈ H ₆ N ₂ O ₂	358-360 (75% сирка кислота)	0,40	-	85
2	C ₉ H ₈ N ₂ O ₂	276-278 (75% сирка кислота)	0,42	-	84
3	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₂	166-168* (бензол)	0,46	61	89
4	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₂	90-92 (бензол)	0,48	-	91

2.2. Хиназолин-2,4-дионларнинг хлорсульфон кислота билан ўзаро таъсири

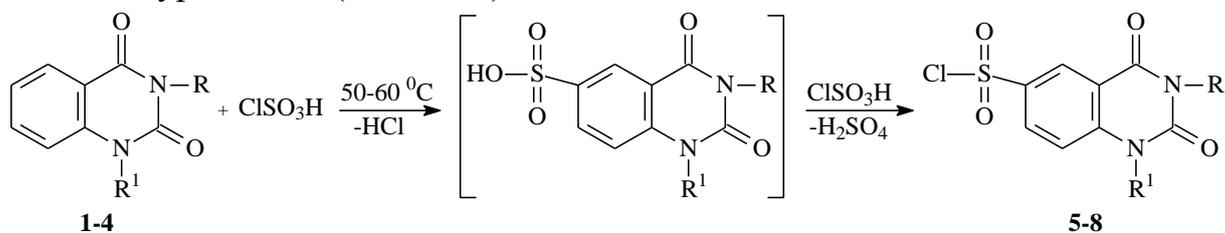
Адабиётдаги маълумотлар таҳлили шуни кўрсатдики, ароматик бирикмаларнинг хлорсульфон кислота билан реакциялари натижасида тегишли сульфокислоталар ва қўшимча маҳсулот сифатида сульфонлар ҳосил бўлади. Сульфокислоталар сувда яхши эрийди ва кучли кислота хоссасига эга бўлиб, улар сульфоловчи агентнинг ортиқча миқдориди ҳам эрийди. Шунинг учун кўпчилик ҳолларда ароматик бирикмаларни сувда кам эрувчан сульфохлоридлар кўринишида синтез қилинади [52].



Реакция схемасидан кўриниб турибдики, сульфохлоридлар олиш учун хлорсульфон кислотада 2 моль олиш керак бўлади. Реакцион қобилияти суст бўлган бирикмалар учун сульфонлар ҳосил бўлишини бартараф қилиш мақсадида хлорсульфон кислота кўп миқдорда ишлатилади ва реакциялардан сульфохлоридлар синтези амалга оширилади.

Хиназолин-2,4-дионлар қаторида электрофил алмашиниш реакцияларини систематик ўрганишни давом қилдирган ҳолда биз хиназолин-2,4-дион, 1-метилхиназолин-2,4-дион, 1,3-диметилхиназолин-2,4-дион, 1-метил-3-пропилхиназолин-2,4-дионларнинг хлорсульфон кислотаси билан реакцияларини тадқиқ қилишни ўз олдимизга мақсад қилиб қўйдик.

Хиназолин-2,4-дион (1), 1-метил-, 1,3-диметил-, 1-метил-3-пропилхиназолин-2,4-дионларнинг (2-4) хлорсульфон кислота билан реакциялари 50-60 °C ҳароратда реагентларнинг 1:5 моль нисбатларида ўрганилди ва тегишли 6-хлорсульфонилхиназолин-2,4-дионлар (5-8) ҳосил бўлишини кўрсатилди (2-жадвал).



1,4 R=R¹=H; 2,5 R=H, R¹=CH₃; 3,7 R=R¹=CH₃; 4,8 R=C₃H₇, R¹=CH₃;

Хлорсульфонилаш реакцияларида 2,4-диоксохиназолин-6-сульфокислоталар ҳосил бўлмади. Ушбу ҳолатни оралиқ маҳсулот сифатида ҳосил бўладиган сульфокислота гидроксил гуруҳининг хлорсульфон кислотасида кучли қутбланган хлор атоми билан нуклеофил алмашиниш реакциясига осон бориши билан тушунтириш мумкин.

Синтез қилинган 6-хлорсульфонилхиназолин-2,4-дионларнинг энг юқори унуми реагентларнинг 1-4 : ХСК = 1:5 моль нисбатларида юқори бўлиши аниқланган.

2-жадвал

6-Хлорсульфонилхиназолин-2,4-дионларнинг (7-11) айрим физик-кимёвий хоссалари

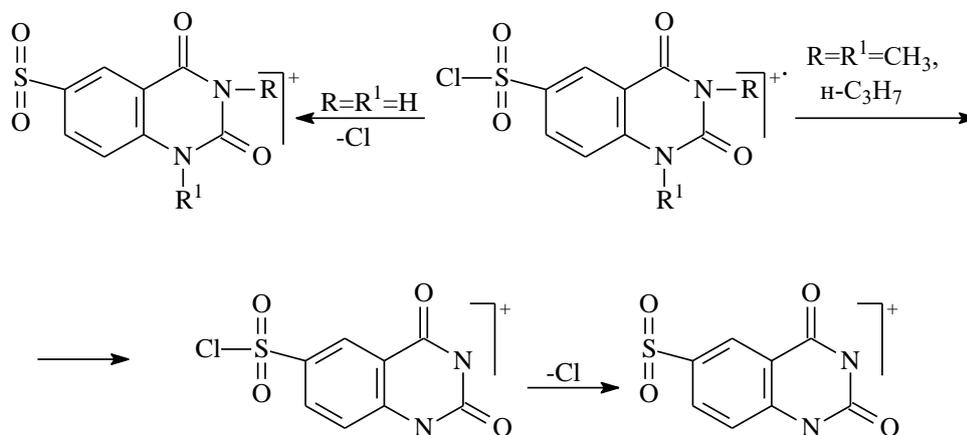
Бир икм а	Брутто- формула	Топилган , N % Ҳисоблан ган, N %	R _f (бен.:ац.- 10:1)	Масс- спектр, [M] ⁺ m/z (I _{max} , %)	ИҚ спектр, ν, см ⁻¹	Суюқланиш харорати, °C, (Эритувчи)	Унум, %
					SO ₂ (as), SO ₂ (s), C-S		
5	C ₈ H ₅ ClN ₂ O ₄ S	<u>11.02</u> 10.74	0,35	260/262 (37)	1370, 1180, 710	307-309 (гептан)	77
6	C ₁₀ H ₉ ClN ₂ O ₄ S	<u>9.51</u> 9.70	0,40	288/290 (42)	1375, 1170, 715	146-148 (гексан)	74

7	C ₉ H ₇ ClN ₂ O ₄ S	$\frac{9.87}{10.20}$	0,30	274/276 (82)	1370, 1180, 710	208-210 (гептан)	86
8	C ₁₂ H ₁₃ ClN ₂ O ₄ S	$\frac{9.15}{8.84}$	0,41	316/318 (72)	1365, 1170, 720	136-138 (гексан)	88

Синтез қилинган 6-хлорсульфонилхиназолин-2,4-дионларнинг (5-8) тузилиши ИҚ-, ЯМР ¹Н спектроскопия ва масс-спектрометрия усуллари ёрдамида тасдиқланган.

ИҚ-спектрларида 5-8 бирикмаларнинг тузилишини тасдиқловчи SO₂ гурпуга хос асимметрик (1360-1380 см⁻¹) ва симметрик (1160-1180 см⁻¹), C-S га хос (710-725 см⁻¹) валент тебранишларининг ҳамда СН группанинг 1,2,4-учалмашинган бензол ҳалқасининг (805-825 и 870-885 см⁻¹) нотекис деформацион тебранишларига хос ютилиш чизиқларининг мавжудлигини кузатиш мумкин.

Масс-спектрларида синтез қилинган 5-80 бирикмаларнинг таклиф қилинган тузилишини тасдиқловчи молекуляр ион ва фрагментларнинг борлигини кузатиш мумкин. Шунинг таъкидлаш лозимки, 6-хлорсульфонилхиназолин-2,4-дионни (5) фрагментланишининг биринчи босқичида S-Cl боғининг узилиши, 6-хлорсульфонил-1,3-диалкилхиназолин-2,4-дионларда (6-8) эса олдин ён занжирлар кейин эса S-Cl боғи узилиши кузатилган.



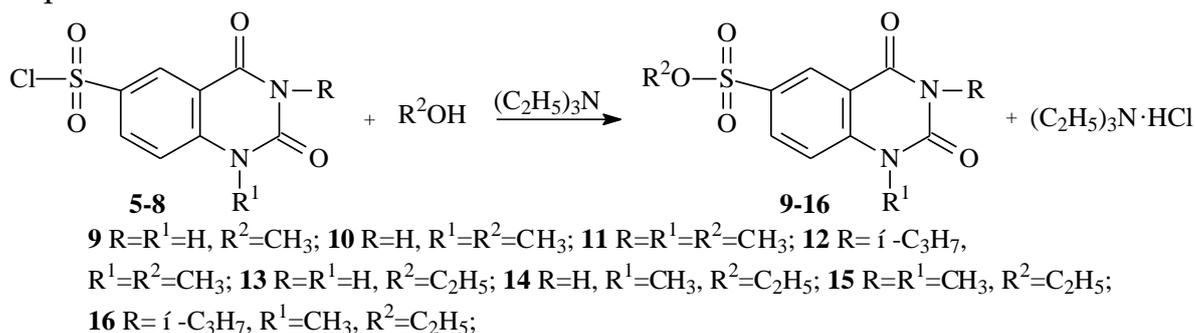
Синтез қилинган 5-8 бирикмаларнинг ЯМР ¹Н спектр маълумотлари таклиф қилинган молекулаларнинг тузилишларини тасдиқлайди. Ароматик ҳалқага тегишли спектр қисмида Н-5 учун протонларнинг дублетини 8.25-8.35 (^mJ=2.2-2.3 Гц), Н-7 протонларнинг дублетлар дублетини 7.86-7.95 (^mJ=2.2-2.3 Гц и ^oJ=8.6-9.2 Гц) ва Н-8 протон учун дублетни 7.23-7.43 м.д. (^oJ=8.6-9.2 Гц) мавжудлигини кузатиш мумкин. 5,6 бирикманинг NH группаси протони кучсиз майдонда (9.45-11.86), 1,3-диалкил гуруҳ протонлари кучли майдонда (0.87-3.95 м.д.) намоён бўлади.

2.3. 6-хлорсульфонилхиназолин-2,4-дионларнинг спиртлар билан реакциялари

Махсус адабиётларда келтирилишича, сўнги йилларда биологик фаолликни намоён қилаётган моддалар қаторидан сульфокислоталарнинг амидлари, эфирлари ҳам ўрин олганлиги ва улар ҳозирги кунда амалий жиҳатдан эътиборга молик бўлаётганлиги тўғрисидаги маълумотлар мавжуд [53].

Шуларни ҳисобга олиб, шунингдек, хлорсульфонилли ҳосилаларнинг кимёвий ўзгаришларини амалга ошириш имкониятларини ўрганган ҳолда хлорсульфонилхиназолин-2,4-дионларнинг спиртлар билан реакцияларини ўрганишни мақсад қилиб қўйдик. Шунинг учун биз 6-хлорсульфонилхиназолин-2,4-дионларнинг метанол ва этанол билан реакцияларини амалга оширишни режалаштирдик.

Реакцияларни турли шароитда, моддаларнинг турли хил нисбатларида амалга оширилди. Дегидрогалогенловчи сифатида триэтиламин олинди. Реакция маҳсулотининг энг юқори унуми реагентларнинг қуйидагича стехиометрик нисбатларида юқори бўлиши аниқланди: **5-8** : спирт : триэтиламин (1:1:1). Реакцион аралашманинг эритувчиси сифатида ацетон қўлланилди. Реакцияни хона ҳароратида олиб борилди ва юқори унум билан 1,3-диалкил-2,4-диоксохиназолин-6-сульфокислоталарнинг метил ва этил эфирлари (**9-16**) синтези амалга оширилди, маълумотлар 3-жадвалда келтирилган.



Синтез қилинган амидларнинг **10-13** тузилиши замонавий физик тадқиқот усуллари ва элемент анализ усуллари ёрдамида тасдиқланган.

3-жадвал

1,3-Диалкил-2,4-диоксохиназолин-6-сульфокислоталар эфирларининг айрим физик-кимёвий характеристикалари (9-16)

Бирикма	Брутто-формула	Топилган, N % Ҳисобланган, N %	R _f (бен.:ац.-5:1)	Суюқланиш харорати, °С, (Эритувчи)	Унум, %
9	C ₉ H ₈ N ₂ O ₅ S	<u>11.22</u> 10.93	0,24	274-275 (метанол)	85
10	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₅ S	<u>10.69</u> 10.37	0,20	262 (метанол)	90
11	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₅ S	<u>10.21</u> 9.85	0,36	166-167 (метанол)	93
12	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₅ S	<u>8.61</u> 8.97	0,17	159-160 (метанол)	86
13	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₅ S	<u>10.57</u> 10.03	0,28	288-290 (этанол)	80
14	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₅ S	<u>10.02</u>	0,21	258-260	83

		9.85		(этанол)	
15	$C_{12}H_{14}N_2O_5S$	<u>9.61</u> 9.31	0.31	228-230 (этанол)	82
16	$C_{14}H_{18}N_2O_5S$	<u>8.74</u> 8.58	0,28	152-153 (этанол)	78

Синтез қилинган эфирлар **9-16** тузилиши ИҚ, ЯМР 1H спектроскопия, масс-спектрометрия методлари ва элемент анализ усуллари ёрдамида тасдиқланган.

ИҚ-спектрларида синтез қилинган (**9-16**) SO_2 гурпуага хос асимметрик ($1330-1380\text{ см}^{-1}$) ва симметрик ($1160-1190\text{ см}^{-1}$), шунингдек C-S гурпуага хос ($700-760\text{ см}^{-1}$) валент тебранишларининг ютилиш чизиқларини мавжудлигини кузатиш мумкин.

Уларнинг масс-спектрларида таклиф этилган тузилишларни тасдиқловчи молекуляр ионлар ва фрагментларнинг чўққилари топилди.

ЯМР 1H спектрларида тузилиши таклиф қилинган (**9-16**) бирикмалар протонларининг сигналларини борлигини кузатиш мумкин. Хиназолин фрагменти учун 5-ҳолат протонининг дублетини $8.26-8.42$ м.у. ($^mJ=2.0-2.3$ Гц) соҳада, 7-ҳолат протонининг дублетлар дублетини $7.85-7.99$ м.у. ($^mJ=2.0-2.3$ Гц; $^oJ=8.7-9.2$ Гц) соҳада ва 8-ҳолат протонининг дублетини $7.25-7.38$ м.д. ($^oJ=8.7-9.2$ Гц) соҳада пикларининг борлигини кузатиш мумкин. 1- ва 3-ҳолатлардаги алкил гуруҳлар R, R¹ и R² протонларининг сигналлари $0.85-3.95$ м.у., NH-гуруҳ протонлари эса $9.31-11.87$ соҳада намоён бўлади.

Шундай қилиб, биз 1,3-диалкил-6-хлорсульфонилхиназолин-2,4-дионларнинг метанол ва этанол билан реакцияларини хона ҳароратида амалга оширдик ва юқори унум билан 2,4-диоксохиназолин-6-сульфокислоталар (**9-16**) метил ва этил эфирларининг синтезини амалга оширдик.

3-БОБ. ТАЖРИБАЛАР ҚИСМИ

Моддаларнинг ИҚ - спектрлари «Перкин-Элмер» фирмасининг Spectrum GX Фурье спектрометрида KBr таблеткасида олинган.

Масс-спектрлар MS-30 (Kratos) спектрометрида ион манбасига намуна бевосита киритиш йўли билан олинди (ионлантирувчи электронларнинг энергияси 70 эВ, ион манбасининг ҳарорати 250⁰С, намуна киритиш тизимининг ҳарорати 200⁰С).

ЯМР ¹H-спектрлари UNITY 400⁺ plus (Varian) спектрометрида DMSO, CD₃OD, D₂O эритувчиларида олинди, ички стандарт тераметилсилан (ТМС).

Реакциялар боришини ва моддаларни тозалигини юпқа қатламли хроматография усули ёрдамида назорат қилинди. R_f қийматлари «Sorbfil» (Россия) ва «Whatman[®] UV-254» (Германия) пластинкалари ёрдамида аниқланди. Элюент – бензол : ацетон 5:1, очувчи–йод буғлари ёки 1 г KMnO₄+4 мл конц.H₂SO₄+ 96 мл дистилланган сув.

Синтез қилинган моддаларнинг суюқланиш ҳарорати «Boetius» (Германия) ва «MEL-TEMP» (США) асбобларида аниқланди. Барча фойдаланилган моддаларнинг тавсифлари адабиётда келтирилганларига мос келади.

Хиназолин-2,4-дионни синтези

Хиназолин-2,4-дион (1). Юмалоқ тубли колбага 20,55 г (0,15 моль) антранил кислота ва 11,2 г (0,2 моль) мочевино ховвончада эзилган аралашмаси солиниб 200-210⁰С да мой ҳаммомида 4 соат мобайнида қиздирилди. Сўнгра аралашма совитилиб унга 10 % ли NaHCO₃ эритмаси солинди. Тушган чуқма филтрланиб 5% ли NaOH да эритилди 30 г активланган кумир солиб кайнатилди ва филтрланди. Совутилган филтратга рН 3-4 оралигига келгунча 10% ли HCl кислота эритмаси куйилди, тушган чуқма филтрланди ва нейтрал мухитгача сув билан ювилди, қуритилди, 75% ли сирка кислота билан қайта кристалланди ва 20,65 г (85 %) хиназолин-2,4-дион (1) олинди, суюқланиш ҳарорати 350-352⁰С. R_f= 0.40. C₈H₆N₂O₂. Адабиётда келтирилган суюқланиш ҳарорати 360⁰С [49].

1-Метилхиназолин-2,4-дионни синтези

1-Метилхиназолин-2,4-дион (2). Юмалоқ тубли колбага 15,1 г (0,1 моль) N-метилантранил кислота ва 40 мл 50% ли сирка кислота эритмасидан куйилди ва аралаштириб турган холда 9,1 г (0,14 моль) натрий цианат кристаллари солинди. Реакцион аралашманинг ҳарорати 40⁰С ушлаб турилган холда 60 г (1,5 моль) NaOH кристаллари солиниб, 75⁰С да 4 соат мобайнида қиздирилди. Хосил бўлган чуқма филтраб олинди ва 200 мл қайноқ сувда куйилди. Совутилган филтратга рН 1-2 оралигига келгунча сульфат кислота куйилди, тушган чуқма филтрланди ва нейтрал мухитгача сув билан ювилди, қуритилди, 50% ли сирка кислота билан қайта кристалланди ва 14,7 г (84 %) 1-метилхиназолин-2,4-дион (2) олинди, суюқланиш ҳарорати 276-278⁰С. R_f= 0.42. C₈H₆N₂O₂. Адабиётда келтирилган суюқланиш ҳарорати 277-279⁰С [49].

1,3-Диметилхиназолин-2,4-дионни синтези

1,3-Диметилхиназолин-2,4-дион (3).

А усул. 1.62 г (0.01 моль) хиназолин-2,4-дион (1) ва 4 г (0.1 моль) NaOH нинг 40 мл сувдаги эритмасига 3.78 г (0.03 моль) диметилсульфат қўшилди. Аралашма 60°C ҳароратда 6 соат давомида қиздирилди. Сўнгра совитилди ва ҳосил бўлган чўкма филтрланди, нейтрал муҳитгача ювилди, қуритилди, бензолдан қайта кристалланди ва 1.16 г (61%) маҳсулот (3) олинди, суюқланиш ҳарорати 166-168°C. $R_f=0.46$ $C_{10}H_{10}N_2O_2$. адабиётда келтирилган суюқланиш ҳарорати 167-168°C [50].

Б усул. 1.62 г (0.01 моль) хиназолин-2,4-дион (1), 4 г (0.1 моль) NaOH нинг 40 мл сувдаги эритмаси, 1.28 г (0.004 моль) тетрабутиламмония бромид (ТБАБ) ва 40 мл бензол аралашмасига 3.78 г (0.03 моль) диметилсульфат қўшилди. Реакцион аралашма аралаштирилган ҳолда 60°C гача кўтарилди ва шу ҳароратда 6 соат ушланди. Органик қатлам ажратилди, сув билан нейтрал муҳитгача ювилди, Na_2SO_4 билан қуритилди, бензол ҳайдалди, қолдиқ бензолдан қайта кристалланди ва 1.69 г (89%) маҳсулот (3) олинди, суюқланиш ҳарорати 166-168°C. $R_f=0.46$. Адабиётда келтирилган суюқланиш ҳарорати 167-168°C [50].

Ушбу усулда бошқа 1,3-диалкилхиназолин-2,4-дионлар олинади (4,5). Синтез қилинган 4,5 бирикмаларнинг физик-кимёвий характеристикалари 1-жадвалда келтирилган.

3.2. Хиназолин-2,4-дионларнинг хлорсульфон кислота билан ўзаро таъсири 6-Хлорсульфонилхиназолин-2,4-дион (6).

А усул. 5-10°C гача совитилган 58 г (0,5 моль) хлорсульфон кислотасига оздан 16.2 г (0.1 моль) хиназолин-2,4-дион (1) аралаштирилган ҳолда қўшилди ва бунда ҳарорат 15°C дан ошмаслиги керак. Реакцион аралашмани 50-60°C да 6 соат давомида қиздирилди ва майдаланган муз устига қуйилди. Ҳосил бўлган чўкма филтрланди, сув билан ювилди, қуритилди, гептандан қайта кристалланади ва 20 г (77%) маҳсулот (6) олинади, суюқланиш ҳарорати 307-309°C. $R_f=0.35$. $C_8H_5ClN_2O_4S$.

ИҚ-спектр, (cm^{-1}): 1370 ($\nu_{as}SO_2$), 1180 (ν_sSO_2), 710 (C-S), 1705 (4-CO), 1720 (2-CO).

ЯМР 1H -спектр (ДМСО), (δ , м.д., J/Гц): 11.84 (1H, с, H-3); 9.45 (1H, с, H-1), 8.32 (1H, д, $J_{5,7}=2.3$, H-5), 7.86 (1H, дд, $J_{7,8}=9.2$, $J_{7,5}=2.3$, H-7), 7.23 (1H, д, $J_{8,7}=9.2$, H-8).

Масс-спектр, (m/z, %): M^+ : (260/262, 37), 225 (M-Cl) $^+$, 161 (M-SO₂Cl) $^+$.

Б усул. 0°C гача совитилган 2.33 г (0.02 моль) хлорсульфон кислотага оздан 2.42 г (0.01 моль) 2,4-диоксохиназолин-6-сульфо кислота реакция аралашманинг ҳароратини 10°C дан оширмасдан қўшилади. Реакцион аралашмани 50-60°C ҳароратда 2 соат давомида қиздирилади ва муз устига қуйилади. Ҳосил бўлган чўкма филтрланади, сув билан ювилади, гептандан қайта кристалланади ва 2.47 г (95%) маҳсулот (6) олинади, суюқланиш ҳарорати 307-309°C. $R_f=0.35$. А ва Б усулларда олинган моддалар аралашмасининг суюқланиш ҳарорати аниқланганда депрессия бермади. Ушбу усулда бошқа 6-хлорсульфонилхиназолин-2,4-дионлар (7,8) синтези амалга оширилди. Синтез қилинган 7,8 бирикмаларнинг айрим физик-кимёвий катталиклари 2-жадвалда келтирилган.

3.3. 1,3-Диалкил-6-хлорсульфонилхиназолин-2,4-дионларнинг спиртлар билан реакциялари

2,4-Диоксохиназолин-6-сульфокислотанинг метил эфири (9). 50 мл ацетондаги 2.6 г (0.01 моль) 6-хлорсульфонилхиназолин-2,4-дионнинг (6) эритмасига томчилатиб 15 мл ацетондаги 0.32 г (0.01 моль) диэтиламин ва 1.01 г (0.01 моль) триэтиламин аралашмасининг эритмасидан кўшилади. Хона ҳароратида 2 соат давомида аралаштирилади, ацетон ҳайдалади ва қолдиқ 100 мл сув билан ишланади. Ҳосил бўлган чўкма филтрланади, метанолдан қайта кристалланади ва 2.17 г (85%) маҳсулот (9) олинади, суюқланиш ҳарорати 274-275°C. $R_f=0.24$. $C_9H_8N_2O_5S$.

ИК-спектр, (cm^{-1}): 1376 ($\nu_{as}SO_2$), 1184 (ν_sSO_2), 760 (C-S), 1705 (4-CO), 1720 (2-CO).

Спектр ЯМР 1H (CD_3OD), (δ , м.д., J/Гц): 11.85 (1H, с, Н-3), 9.46 (1H, с, Н-1), 8.42 (1H, д, $J_{5,7}=2.2$, Н-5), 7.97 (1H, дд, $J_{7,5}=2.2$, $J_{7,8}=8.7$, Н-7), 7.26 (1H, д, $J_{8,7}=8.7$, Н-8), 3.73 (3H, с, CH_3).

Масс-спектр, (m/z, %): M^+ : (256, 86).

Ушбу усулда бошқа 2,4-диоксохиназолин-6-сульфокислотанинг метил ва этил эфирлари олинади (10-16). Синтез қилинган 10-16 бирикмаларнинг физик-кимёвий характеристикалари 3-жадвалда келтирилган.

Хулосалар

1. Ўқув ва махсус адабиётларда, илмий журналлар мақолалари, конференциялар материаллари ва интернетда келтирилган хлорсульфониллаш, аминлаш реакциялари бўйича маълумотлар таҳлил қилинди.
2. Тадқиқотларимиз объектлари ҳисобланган хиназолин-2,4-дионлар синтези юқори унум билан амалга оширилди ва тозалиги юпқа қатламли хроматография усулида текширилиб, тузилишлари физик-тадқиқот усуллари ёрдамида тасдиқланди.
3. Хиназолин-2,4-дионларнинг хлорсульфон кислотаси билан электрофил алмашиниш реакциялари ўрганилиб, юқори унум билан тегишли 6-хлорсульфонилхиназолин-2,4-дионлар синтез қилинди.
4. 6-хлорсульфонилхиназолин-2,4-дионларнинг спиртлар билан нуклеофил алмашиниш реакциялари реагентларнинг стехиометрик моль нисбатларида ўрганилди ва 1,3-диалкил-2,4-диоксохиназолин-6-сульфо кислоталарнинг эфирлари юқори унум билан синтези амалга оширилди.
5. Синтез қилинган моддаларнинг тузилиши замонавий физик тадқиқот усуллари ёрдамида тасдиқланди.

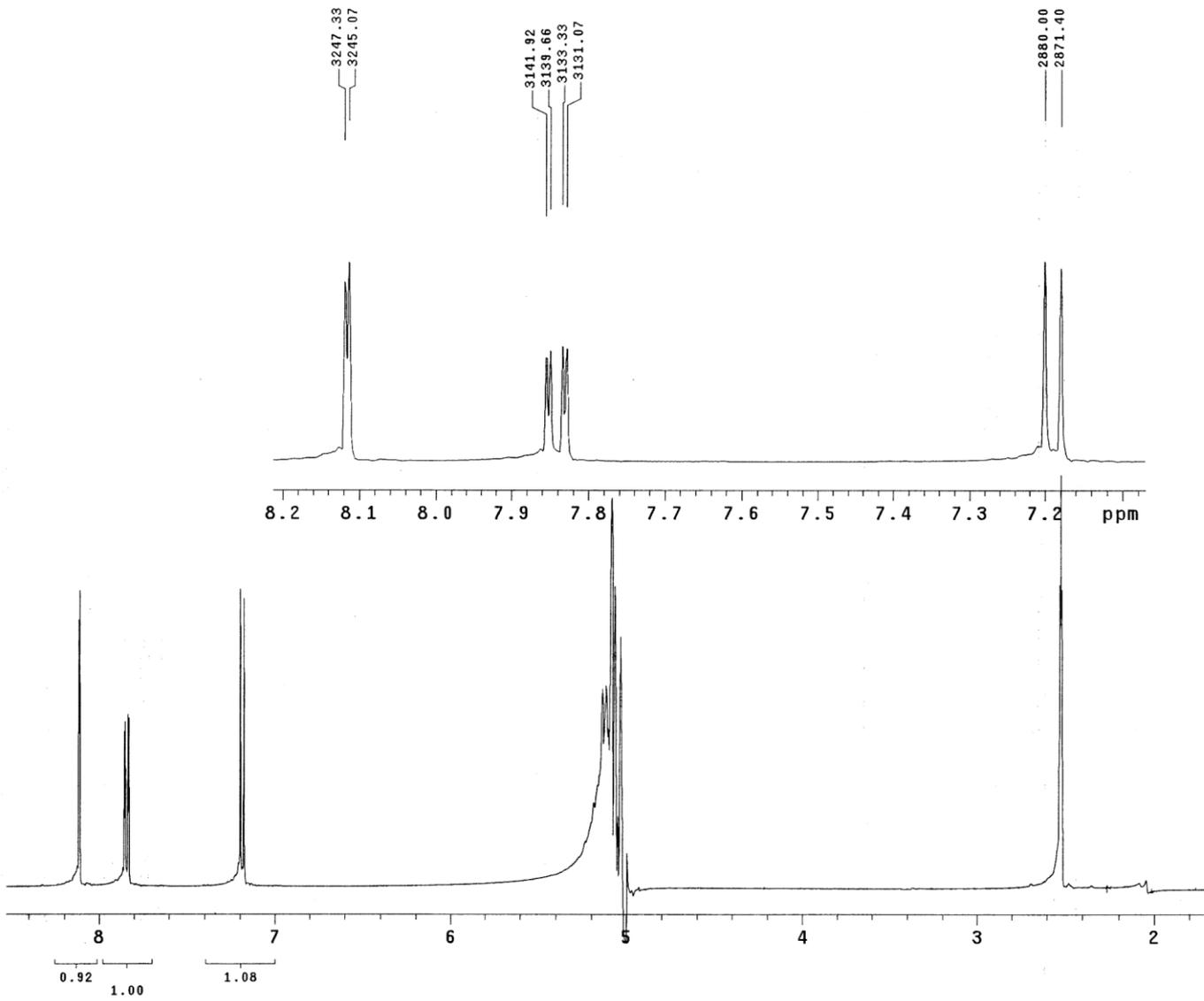
ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР РУЙҲАТИ

1. Н.Н. Ворожцов. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М. 1934. –с.72-96.
2. А.Е.Агрономов. Избранные главы органической химии. -М.: Химия. 1990. С.364-372.
3. П.Сайкс. Механизмы реакций в органической химии. Пер. с англ. под ред. проф. Варшавского Я.М. -М.: Химия. 1977.-С.146.
4. Кост А.Н. Общий практикум по органической химии: Пер. с нем. – М.: Мир. 1965. С.293.
5. Марч Дж. Органическая химия. В 4-х т. Пер.с англ. -М.: Мир. 1987. Т.2. С.340-344.
6. Х.М.Шахидоятов, Х.Тожимухамедов. Органик бирикмаларнинг реакцион қобилияти.....
7. Джилбельт Э.Е. Сульфирование органических соединений, пер. с англ., М., 1969. –с. 503-558.
8. Ахмедов Қ.Н., Йўлдошев Х.Й. Органик кимё усуллари. -Ташкент: Университет. 1993. II. С.3-35.
9. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. Пер. с англ. В двух книгах / Под редакцией В.М.Потапова Книга первая. Структура и механизмы. -М.: Химия. 1981.С343-356.
10. Mon. 55, 358 (1930), CB, 1930. II.567.
11. Органические реакции. Сборник 3. пер. с англ. под редакцией чл.-корр. К.А.Кошечкова. М: изд. «Иностранной литературы». 1951. С.140-182.
12. Нейланд О.Я. Органическая химия. -М.: Высшая школа. 1990. С.353-367.
13. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. -М.: Мир. 1973. С.228-318.
14. Несмеянов Н.А., Несмеянов А.Н. Начало органической химии. В 2-х т. - М.: Химия. 1970. Т.2. С.149-162
15. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций: Пер. с нем. -М.: Мир. 1977. -658 с.
16. Тигце А., Айхер Т. Препаративная органическая химия. -М.: Мир. 1959. С. 242-282.
17. Иванский В.И. Химия гетероциклических соединений. -М.: Высшая школа. 1978. -559 с.
18. Пожарский А.Ф., Анисимова В.А., Цупак Е.Б. Практические работы по химии гетероциклов. Р.: Изд-во Ростовского университета. 1988. -158 с.
19. Терентьев А.П., Шадкина А. Изв. АН СССР, 55, 227 (1947)
20. Терентьев А.П., Яновская Л.А. Правильности замещения в ряду пиррола. – Усп.хим., 19, 202,1950.
21. Bauvgarten. P.Chem. Ber., 59, 1166 (1926)
22. Evans R.F., Brown H.C., Van der Plas H.C, Org. Synth., Coll. Vol.V 1973, 1977
23. Beisler J.A. Tetrachedron, 26, 1961 (1970)
24. Mc.Casland G. E. J. Org. Chem., 11, 277 (1946).
25. Дж. Джоуль, К.Миллс. Химия гетероциклических соединений. –М. «Мир». 2004. -728с.
26. Малетина И.И., Ягупольский Л.М., Федюк Д.В. Бензимидазолы с фторсодержащими заместителями // Укр. хим. журн. 1997. Т.63. №9–10. С.29–31.

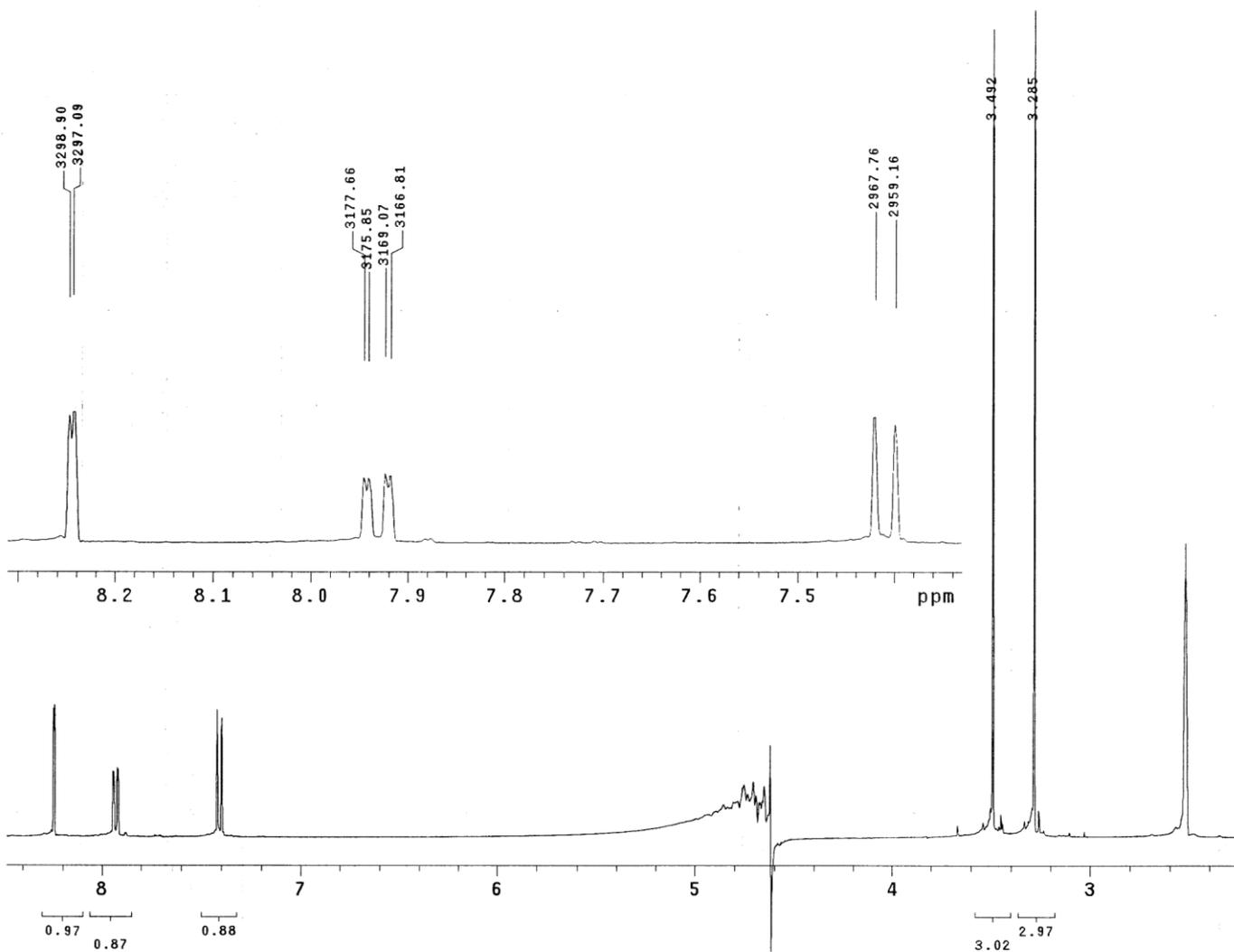
27. Садиков Т., Хакимова Д.В., Нуриддинов Х.Р., Арипов Х.Н. О реакции сульфохлорирования метилового эфира бензимидазолил карбаминовой кислоты // Узб. хим. журн. 1999. №5-6. С.40-42.
28. Ташбоев Г.А., Жалолов С.С., Насыров Ч.М. Хлорангидрид 1,3-дигидро-бензо[с]тиофен-2,2-диоксид-5-сульфо кислоты и некоторые его превращения // Известия АН. Тадж.ССР. ФМХГН. 1987. №1(103). С.41-45.
29. Ахмедов К.Н., Бердикулов А.Х. Сульфонирование бензодиоксана-1,4 // Хим.природ.соедин. 1999. Спец.вып. 86-88.
30. Ураков Б.А. Множественная реакционная способность 2-оксо-, -тиоксо-, -ацетиламино-, -метоксикарбониламино-4-оксохиназолинов в реакциях метилирования: Дисс...канд.хим. наук. -А.: Алма-Аты, 1990. -С. 119-120.
31. Ураков Б.А., Юн. Л.М., Абдуллаев Н.Д. и др. Алкилирование хиназолиндионов-2,4 // ДАН УзССР. -Ташкент, -1989. -№1. -С.37-39.
32. Hedayatullah M. Alkylation des pyrimidines en catalyse par transfert de phase // J. Heterocyclic Chem. Utah, USA, 1981. 18, -P. 339.
33. Органикум. Практикум по органической химии. Г. Беккер, В. Бергер, Г. Домшке и др.; Пер. с нем. под ред. В.М.Потапова, С.В.Пономарева, - М: «Мир», 1979. -Т.1. -С. 405.
34. Душамов Д.А., Мухамедов Н.С., Алиев Н.А. Реакции бензазолин-2-онов с хлорсульфоновой кислотой и арилсульфохлоридами в условиях электрофильного замещения // Проблемы развития химии и технологии органических соединений в Узбекистане: Сб.науч.тр.конф. -Тошкент, 1998. -С. 12-14.
35. Душамов Д.А., Мухамедов Н.С., Бобокулов Х.М., Алиев Н.А. Хлорсульфонирование бензотиазолин-2-онов // Хим. природ. соедин. - Ташкент, Спец. вып. 2001. -С. 83-84.
36. Ананьева К.В. Азолин-2-тионы и их нециклические аналоги в реакциях акриловой кислотой и ее хлорангидридом : Дис. ...канд.хим.наук. - Ташкент. 1976. - 61 с.
37. Ayad K.N., McCall E.B., Neele A.J., Jachman L.M., The structure of Mannich bases derived from 2-thiobenzothiazoline // J.Chem.Soc. - 1962. - №5. - P. 2070-2072.
38. Пат. 3639663 (США). Тиоалкилтиобензтиазолы / Ayad Kamal Naguib// РЖХим., - 1972. - 24 Н653П.
39. Kendall J.D., Suggate H.G., The reactivity of the alkylthiogroup in nitrogen ring compounds. Part I. A general method for the preparation of symmetrical and unsymmetrical thiacyanines // J. Chem. Soc. - 1949. № 6. - P. 1503-1509.
40. Zinner H., Sehnitt O., Schmitt W., Rembarz G. Benzazole. VII. Mannich-Basen des Benzimidazolthions// Chem. Ber. - 1957. ... Bd 90, № 12. - S. 2852-2856.
41. Halasa A.F., Smith G.E.P. Study of the Michael and Mannich reactions with benzothiazole - 2 - thiol // J. Org. Chem. - 1971. V. 36. - P. 636-641.
42. Постовский И.Я., Верецагина Н.Н. Пиридилэтилирование некоторых гетероциклических тионамидов, потенциальных меркаптосоединений // Химия гетероцик. соедин. - 1965. - № 4. - С. 621-624.

43. Hideo Irai, Shigeo Shima, Niro Murata. Reactions of methyl vinyl ketone with imides, amides and thioamides // C.A. – 1963. – V. 58. – P. 5659.
44. Hurd C.D., Gershbein L.L. Reactions of mercaptans with acrylic and methacrylic derivatives // J. Amer. Chem. Soc. – 1947. – V. 69. – P. 2328-2335.
45. Эфрос А.М. Цианэтилирование бензимидазона и меркапто-бензимидазола // Журн. Общ. Химии. – Т. 28, № 3. – С. 617-619.
46. Галенко Г.Ф., Багрий А.К., Гринь В.А., Кочергин П.М. Синтез и спектральная характеристика цианэтильных производных 2-меркаптобензимидазола // Укр. Хим. журн. – 1975. – Т. 41. – С. 405–409.
47. Пат. 2413917 (США). Mercaptonitriles / Marion W. Harman // C.A. – 1947. – V. 41. – P. 2446.
48. Ананьева К.В., Рожкова Н.К., Бензазолин-2-тионы в реакции Михаэля. 2. Взаимодействие бензотиазолин- и бензаксазолин-2-тионов с акрилонитрилом, акрилоиламидом и метилакрилатом в присутствии основных катализаторов // Химия гетероцикл. Соедин. – 1986. – № 5. – С. 688-690.
49. Ураков Б.А. Множественная реакционная способность 2-оксо-, -тиоксо-, -ацетиламино-, -метоксикарбониламино-4-оксохиназолинов в реакциях метилирования: Дисс...канд.хим. наук. -А.: Алма-Аты, 1990. -С. 119-120.
50. Ураков Б.А., Юн. Л.М., Абдуллаев Н.Д. и др. Алкилирование хиनाзолиндионов-2,4 // ДАН УзССР. -Ташкент, -1989. -№1. -С.37-39.
51. Hedayatullah M. Alkylation des pyrimidines en catalyse par transfert de phase // J. Heterocyclic Chem. Utah, USA, 1981. 18, -P. 339.
52. Органикум. Практикум по органической химии. Г. Беккер, В. Бергер, Г. Домшке и др.; Пер. с нем. под ред. В.М.Потапова, С.В.Понамарева, - М: «Мир», 1979. -Т.1. -С. 405.
53. Белан С.Р., Грапов А.Ф., Мельникова Г.М. Справочник. Новые пести-циды. –М.: Мир. 2001. -С.48-88.

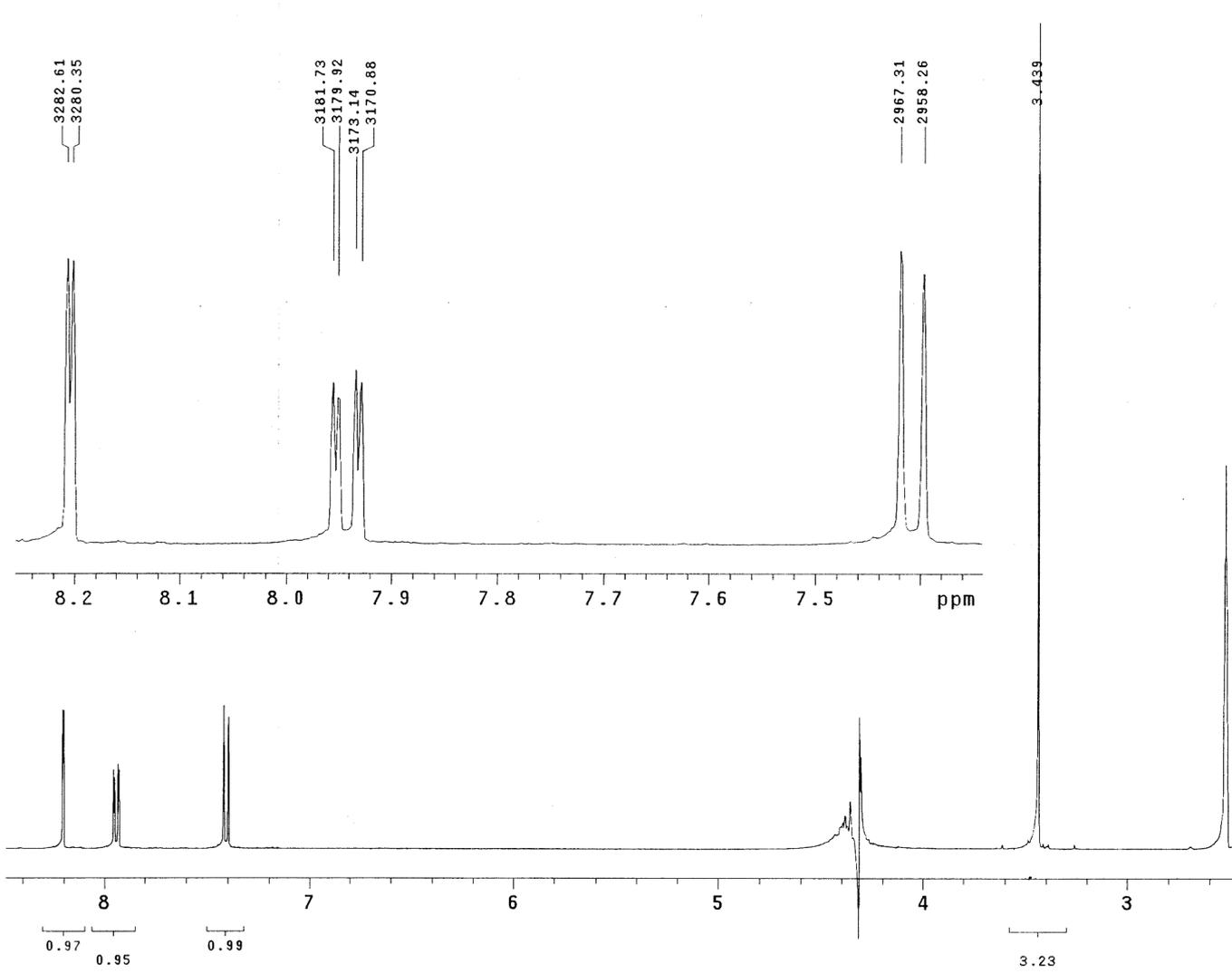
ИЛОВАЛАР



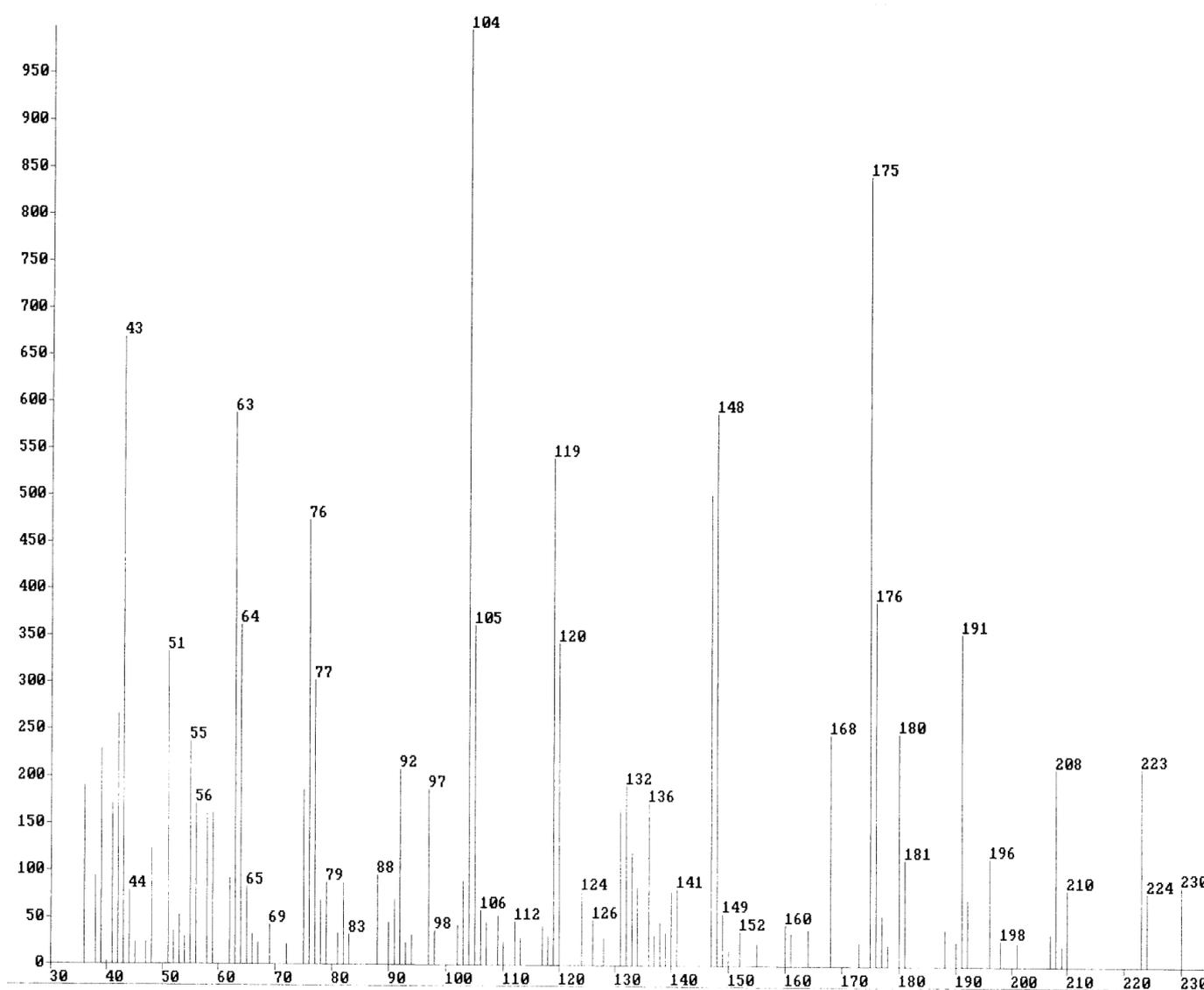
1-Рис. 6-хлорсульфонилхиназолин-2,4-дионнинг ЯМР ^1H спектр (5)



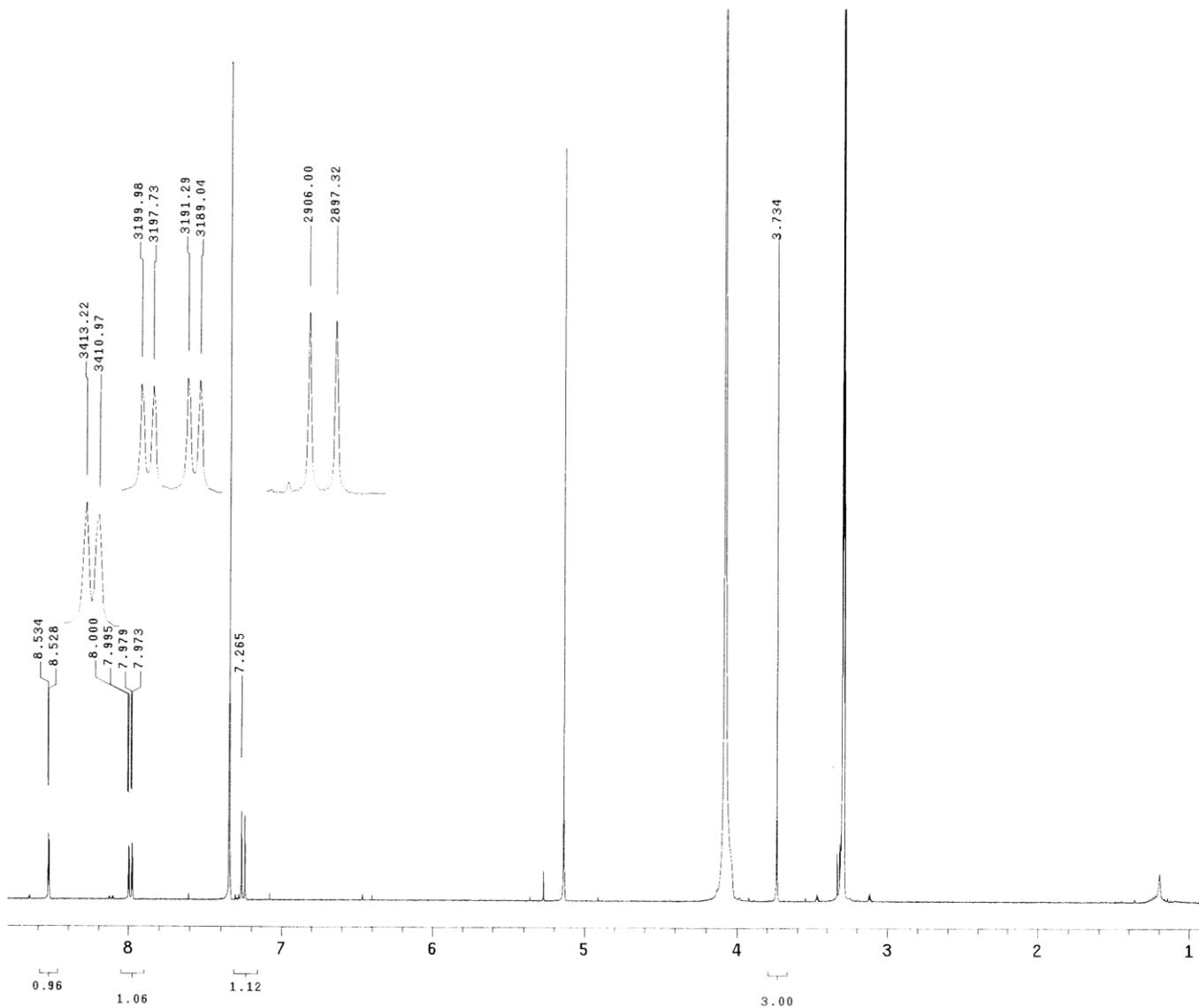
2-Расм. 6-хлорсульфонил-1,3-диметилхиназолин-2,4-дионнинг ЯМР ^1H спектр
(7)



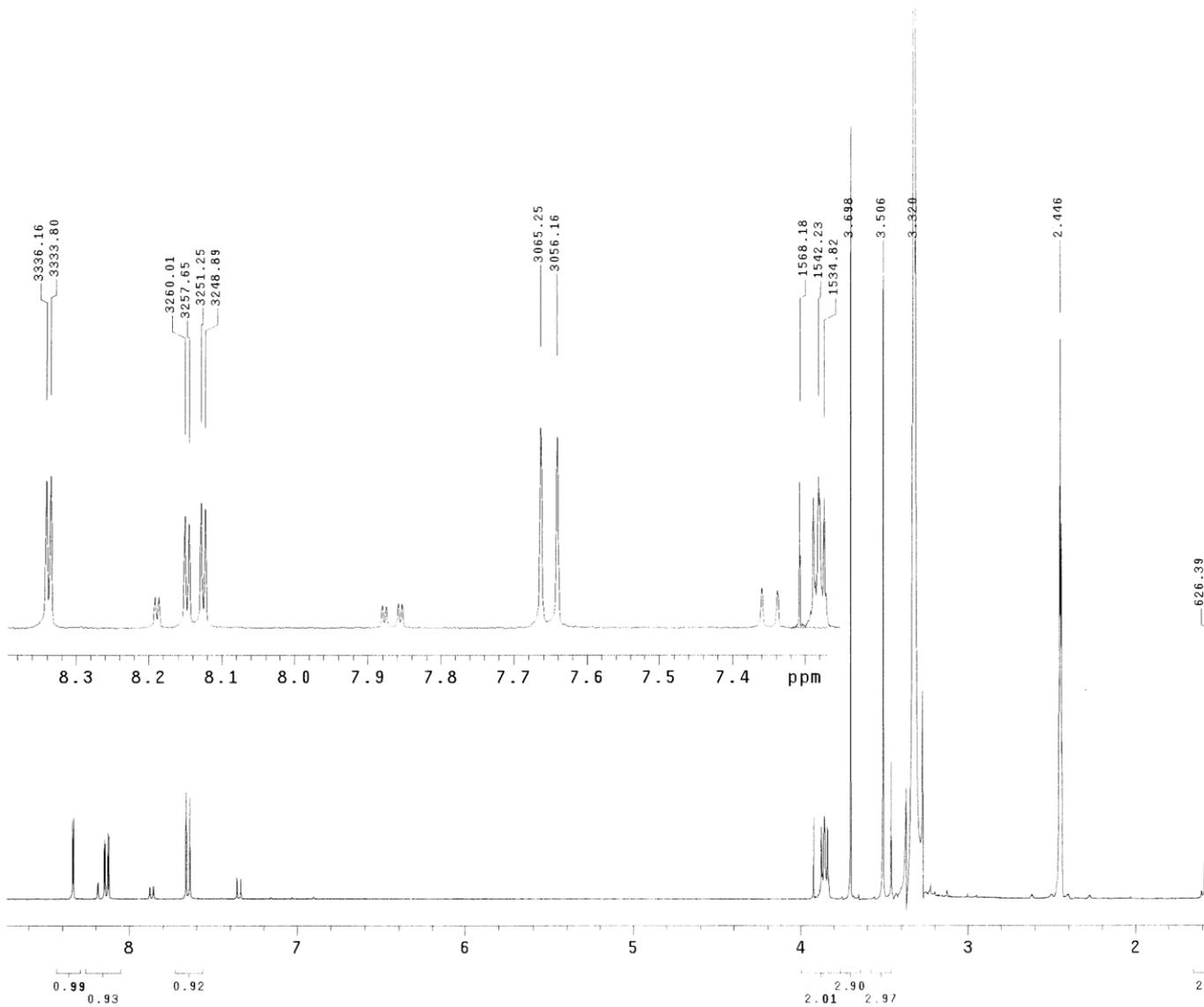
3-Расм. 6-хлорсульфонилхиназолин-2,4-дионнинг ЯМР ^1H спектр (6)



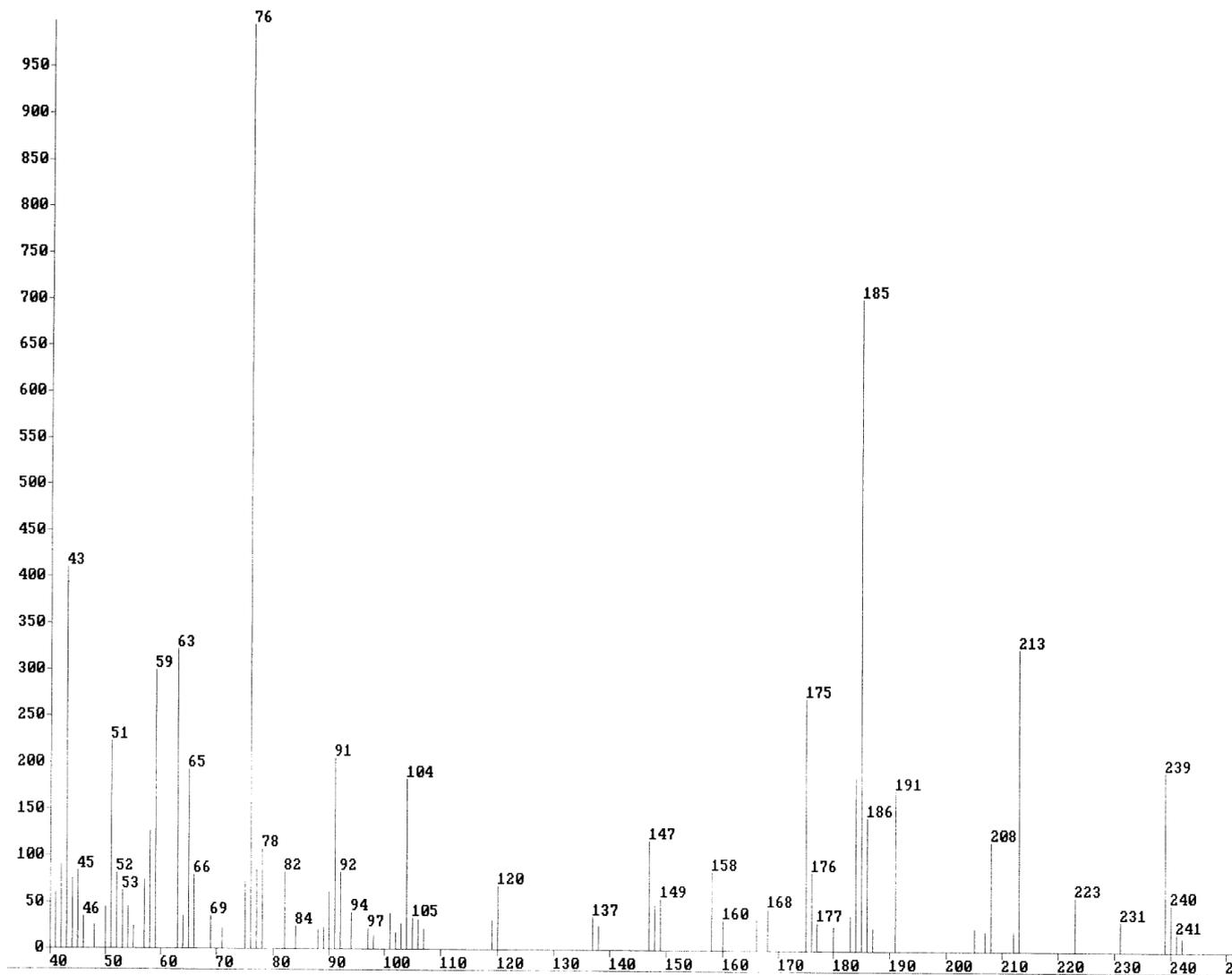
4-расм. 6-хлорсульфонил-1-метилхиназолин-2,4-дионнинг масс-спектри (6)



5-расм. 2,4-диоксохиназолин-6-сульфокислотанинг метил эфирининг ЯМР ^1H спектри (9)



6-расм. 2,4-диоксо-1-метил-3-н-пропилхиназолин-6-сульфонокислотанинг метил эфирининг ЯМР ^1H спектри (**12**)



7-расм. 2,4-диоксо-1-метилхинозалин-6-сульфокислотанинг этил эфирининг масс-спектри (14)