4-GIDROKSIASETANILIDNI LYUIS KISLOTALARI ISHTIROKIDA XLORATSETILLASH

Husniddin Shahriyev
Chilonzor 131-IDUM kimyo fani o‘qituvchisi
E-mail: xshaxriyev@gmail.com
Anvar Abdushukurov
O‘zMU Professori, k.f.d.
Muxriddin Yusufov
O‘zMU katta o‘qituvchisi PhD.

Annotatsiya. 4-Gidroksiatsetanilidni xloratsetillash reaksiyasi erituvchilar xloroform, geptan va dixloretan ishtirokida olib borilganda faqat O-atsillash reaksiyasi borgan va p-atsetaminofenil-xloratsetat hosil bo‘lgan. Ushbu reaksiya katalizator va erituvchilar ishtirokida olib borilganda asosan ikki xil: C-atsetillash mahsuloti 5-atsetamino-2-gidroksifenatsilxlorid va O-atsillash mahsuloti p-atsetaminofenil-xloratsetat hosil bo‘lishi aniqlangan. Agar reaksiya katalizatorsiz olib borilganda O-atsillash mahsuloti p-atsetaminofenil-xloratsetat hosil bo‘lishi aniqlandi.

4-Gidroksiatsetanilidni xloratsetillash reaksiyalarida katalizatorlar uchun yuqori unum olish sharoitlari topildi va reaksiyaning unumiga ko‘ra katalizatorlar faolligi qatori aniqlandi:

TAA< $MoCl_5$< $FeCl_3$

Kalit so‘zlar: 4-Gidroksiatsetanilid, xloratsetillash reaksiyasi, O-atsillash, p-atsetaminofenil-xloratsetat, C-atsetillash, 5-atsetamino-2-gidroksifenatsilxlorid, TAA,$MoCl_5$,$FeCl_3$.

Аннотация. При проведении реакции хлорацетилирования 4-гидроксиацетанилида в присутствии растворителей хлороформа, гептана и дихлорэтана протекала только реакция О-ацилирования с образованием п-ацетаминофенилхлорацетата. При проведении этой реакции в присутствии катализаторов и растворителей наблюдались в основном два типа реакций: Было установлено, что продуктом С-ацетилирования является 5-ацетамино-2-гидроксифенацилхлорид, а продуктом О-ацилирования – п-ацетаминофенилхлорацетат. При проведении реакции без катализатора продуктом О-ацилирования является п-ацетаминофенилхлорацетат.

В реакциях хлорацетилирования 4-гидроксиацетанилида найдены условия получения высоких выходов катализаторов, и активность катализаторов по выходу реакции определялась в следующем порядке:

TAA < MoCl5 < FeCl3

ISSN 3030-3907

Ключевые слова: 4-гидроксиацетанилид, реакция хлорацетилирования, O-ацилирование, п-ацетаминофенилхлорацетат, C-ацетилирование, 5-ацетамино-2-гидроксифенацилхлорид, TAA, MoCl5, FeCl3.

Annotation. When the chloroacetylation reaction of 4-hydroxyacetanilide was carried out in the presence of solvents chloroform, heptane and dichloroethane, only the O-acylation reaction occurred and p-acetaminophenyl-chloroacetate was formed. When this reaction was carried out in the presence of catalysts and solvents, there were mainly two types: It was found that the C-acetylation product was 5-acetamino-2-hydroxyphenacyl chloride and the O-acylation product was p-acetaminophenyl-chloroacetate. If the reaction was carried out without a catalyst, the O-acylation product was p-acetaminophenyl-chloroacetate.

In the chloroacetylation reactions of hydroxyacetanilide, conditions for obtaining high yields for catalysts were found, and the activity of the catalysts according to the yield of the reaction was determined in the following order:
TAA< MoCl5< FeCl3

Key words: 4-Hydroxyacetanilide, chloroacetylation reaction, O-acylation, p-acetaminophenyl chloroacetate, C-acetylation, 5-acetamino-2-hydroxyphenacyl chloride, TAA,MoCl5,FeCl3.

Kirish.

Xlorasetillash reaksiyasining mahsulotlari kimyo sanoatida, tibbiyotda va qishloq xo‘jaligida keng ko‘lamda ishlatilib kelinmoqda. Ulardan farmasevtikada dori vositalari, polimerlar uchun stabilizatorlar, shuningdek qishloq xo‘jaligida ekinlarni himoya qilishda pestisid xossaga ega bo‘lgan preparatlar ishlab chiqarishda foydalaniladi.

Ko‘pchilik aromatik birikmalar va xlor almashgan fenollarni xlorasetillash reaksiyasidan olingan moddalar qishloq xo‘jaligida pestisidlar sifatida qo‘llaniladi. Shuning uchun ham yangi xlorasetil mahsulotlar va ularning hosilalarini sintez qilishning qulay hamda arzon usullarini topish, ularning biologik xossalarini o‘rganish organik kimyoning dolzarb vazifalaridan biri hisoblanadi.

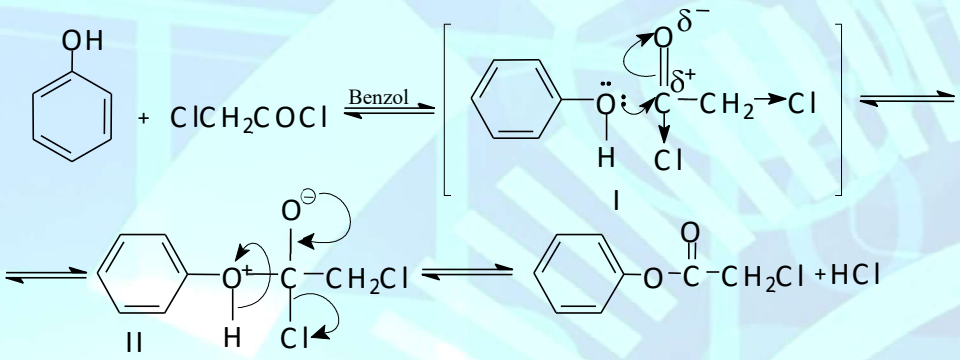
Adabiyotlar tahlili. O‘zbekiston Milliy universiteti organik kimyo kafedrasi olimlari tomonidan fenollarni xlorasetillash bo‘yicha sistematik tarzda juda ko‘p reaksiyalar o‘rganilgan. Ular reaksiyalarni har xil erituvchilarda va turli miqdordagi katalizatorlar ishtirokida o‘rganishgan. Quyida shu ishlarning natijalari keltirilgan.

Mualliflar fenolni xlorasetillash reaksiyasi borishini chuqurroq o‘rganish maqsadida uni katalitik miqdordagi $FeCl_3$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3$ va TAA lar ishtirokida erituvchisiz va katalizatorsiz faqat erituvchilarda olib borganlar [1].

4-Gidroksiasetanilidni O-asillash reaksiyasi benzol xalqasidagi OH guruxi xisobiga borib, p-asetaminofenilxlorasetat hosil bo‘ladi.

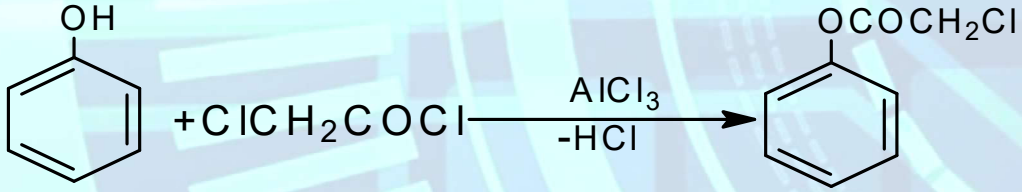
ISSN 3030-3907

Bu birikmani hosil bo‘lish sxemasi fenolning O-asillash mexanizmi bo‘yicha boradi:

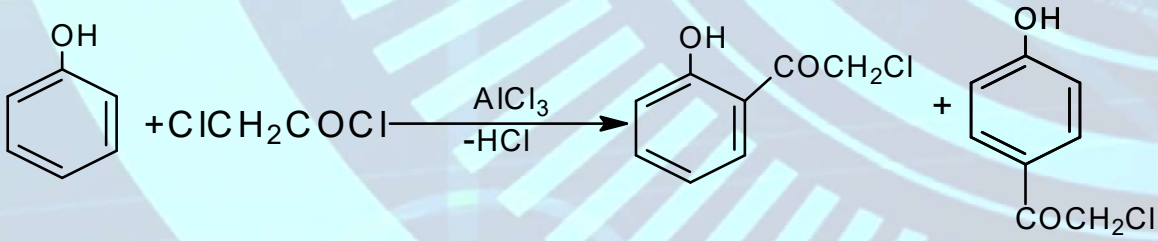


Fenol va xlorasetilxloridning reaksiyasi vaqtida xlorasetilxlorid molekulasida elektron zichlik elektromanfiy kislorod tomon siljigan bo‘ladi va kislorod qisman manfiy zaryadga ega bo‘ladi. Elektromanfiy xlor va kislorod atomlarining ta'siri natijasida uglerod atomi esa qisman musbat zaryadga ega bo‘ladi va fenol molekulasidagi gidroksil guruhning juft elektronlari bilan ta'sirlashib, I kompleksni hosil qiladi. Reaksiya davomida kislorod va uglerod o‘rtasida valent bog‘i hosil bo‘lib, II kompleks hosil bo‘ladi va undan vodorod xlorid bilan reaksiya mahsuloti ajralib chiqadi.

Fenolni xloratsetillash reaksiyasi $AlCl_3$ ishtirokida, 0^0 da CS_2 eritmasida olib borilganda O-atsillash reaksiyasi borib, fenilxloratsetat hosil bo‘ladi:



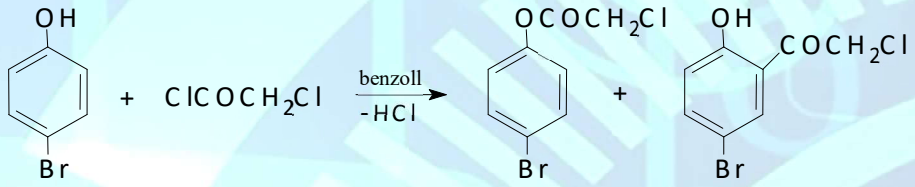
Agar fenol ikki barobar ortiqcha miqdorda olinib, reaksiya 10-20°C da o‘tkazilsa, C-atsillash borib, 2- va 4-gidroksifenatsilxloridlar aralashmasi hosil bo‘ladi:



Bu reaksiya uchun taklif qilingan O-atsillash sxemasi izomer krezollarning xlorasetilxlorid bilan absolyut benzolda olib borilgan reaksiyalariga ham taalluqli bo‘lib, ularda ham O-atsillash reaksiyalari shu mexanizm bo‘yicha boradi [2].

ISSN 3030-3907

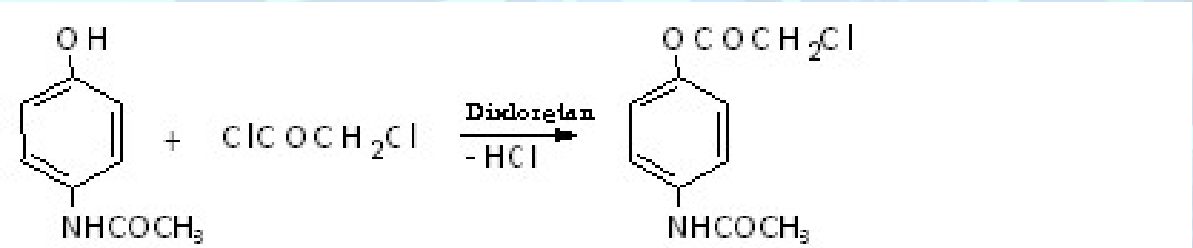
Xloratsetillash reaksiyasi ekvimolekulyar miqdordagi p-bromfenol va xlorasetilxlorid bilan aseton erituvchisida 14 soat davomida olib borilganda reaksiya unumi 80% ni tashkil etgan. Hosil bo‘lgan reaksiya mahsulotining yupqa qatlam va gaz-suyuqlik xromatografiyalari o‘rganilganda analizlar natijasi mahsulot ikki xil moddadan 90% p-bromfenil-xlorasetat va 10% 5-brom-2-gidroksifenasilxloridlardan iborat ekanligi aniqlangan: [3]



Bu reaksiya natijasida ham aralash mahsulotlar hosil bo‘lganligi sababli, individual modda olish uchun boshqa erituvchilar bilan ham reaksiyalar olib borish zarurligi aniqlandi.

4-Gidroksiatsetanilidni xloratsetilxlorid bilan atsillashning muqobil sharoitlarini topish maqsadida turli erituvchilar va katalizatorlar ishtirokida reaksiyalar olib borildi.

Natijalar tahlili. p-atsetilaminofenolning xloratsetilxlorid bilan boradigan reaksiyasining yo‘nalishi va unumini aniqlash maqsadida p-Asetilaminofenol va xloratsetilxloridning ekvimolekulyar miqdordagi aralashmasi dixloretan erituvchisida 14 soat davomida qizdirish bilan olib borildi va reaksiya unumi 72% ni tashkil etdi. Hosil bo‘lgan reaksiya mahsulotining yupqa qatlam va gaz-suyuqlik xromatografiyalari o‘rganildi. Reaksiya mahsulotining bir xil moddadan - p-atsetaminofenilxloratsetatdan iborat ekanligi aniqlandi. Reaksiya quyidagi sxema bo‘yicha boradi:

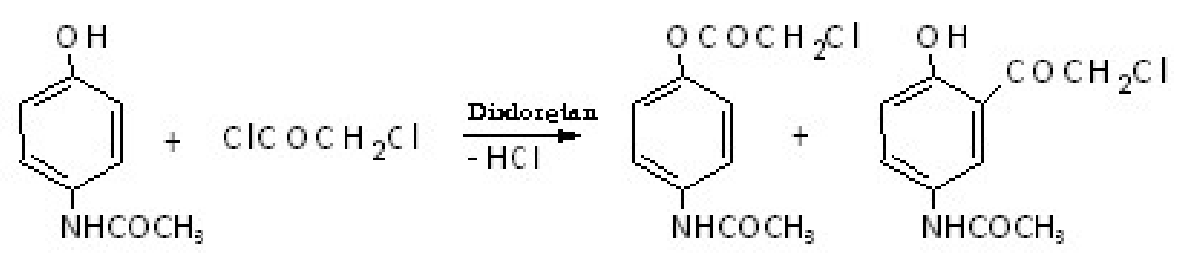


п-ацетиламинофенолп-ацетаминофенил-хлорацетат

Xloratsetillash reaksiyasi ekvimolekulyar miqdordagi p-atsetilaminofenol va xloratsetilxlorid bilan dixloretan erituvchisida $FeCl_3$ ($1*10^{-3}$mol) bilan qum hammomida 10 soat davomida olib borilganda reaksiya unumi 70% ni tashkil etdi. Reaksiya HCl ajralib chiqishi tugashi bilan to‘xtatildi. Reaksiyaga kirishmay qolgan p-atsetilaminofenolni ajratish maqsadida reaksion aralashma 10% li ishqorli suv bilan yuvildi. Dixloretanli organik qavat ajratildi va $CaCl_2$ bilan quritildi. Dixloretan

ISSN 3030-3907

suv nasosida haydab olindi. Hosil bo‘lgan reaksiya mahsulotining yupqa qatlam va gaz-suyuqlik xromatografiyalari o‘rganilganda mahsulotning ikki xil moddadan-90% p-atsetaminofenil-xloratsetat va 10% 5-atsetamino-2-gidroksifenatsilxloridlardan iborat ekanligi aniqlandi: [4]



Olingan moddalarning tuzilishi IQ spektr yordamida aniqlandi.

1-jadval

4-Gidroksiatsetanilidni katalitik miqdordagi erituvchilar ishtirokida xloratsetilxlorid (XAX) bilan xloratsetillash

Reagentlar nomi	Reagentlar Mol nisbatlari	Harorat ^{0}C	Erituvchi	Mahsulot unumi, %
4-Gidroksi-atsetanilid: XAX	1 : 1	65-70	Xloroform	86
4-Gidroksi-atsetanilid: XAX	1 : 1	100-110	Geptan	75
4-Gidroksi atsetanilid: XAX	1 : 1	83-85	Dixloretan	79

Jadvaldan ko‘rinib turibdiki, eng yuqori unum xloroform erituvchisi ishtirokida, eng quyi unum esa geptan ishtirokida boradi.

2-jadval

4-Gidroksiatsetanilidni xloratsetilxlorid (XAX) bilan atsillashning muqobil sharoitlari

Reagentlar nomi	Reagentlar mol nisbatlari	Harorat ^{0}C	Erituvchi	Reaksiya davomiyligi, soat	Katali-zator	Mahsulot unumi, %
4-Gidroksiatsetanilid: XAX	1:1	100-110	Geptan	3	TAA	61

ISSN 3030-3907

4-Gidroksiatsetanilid: XAX	1:1	83-85	Dixloretan	3	$MoCl_5$	75
4-Gidroksiatsetanilid: XAX	1:2	65-70	Xlorofom	4	FeCl3	90
4-Gidroksiatsetanilid: XAX	1:2	100-110	Geptan	5	TAA	66
4-Gidroksiatsetanilid: XAX	1:2	83-85	Dixloretan	4	MoCl5	84
4-Gidroksiatsetanilid: XAX	1 : 1	83-85	Dixloretan	6	-	90
4-Gidroksiatsetanilid: XAX	1 : 1	83-85	Dixloretan	8	-	94

Jadvaldan ko‘rinib turibdiki, 4-gidroksiatsetanilidni xloratsetillash reaksiyalari turli katalizatorlar ishtirokida olib borilib, yuqori unum sharoitlari topildi va reaksiyaning unumiga ko‘ra katalizatorlar faolligi qatori aniqlandi:

$TAA < MoCl_5 < FeCl_3$

4-Gidroksiatsetanilidni xloratsetillash reaksiyasining mahsulotlarining tarkibi Yu.Q.X da o‘rganildi va tuzilishi IQ-spektrlari yordamida tasdiqlandi.

ADABIYOTLAR.

1. Abdushukurov A.K. Aromatik uglevodorodlar, fenollar va ularning efirlarini katalitik miqdordagi Lyuis kislotalari ishtirokida xlorasetillash.Kim. fan. dok. dis. – Toshkent,- 2008.- 178, 203 b.

2. A.K.Abdushukurov. About mechanism of reaction o-chlor-acetylation of phenol //Kafkas unwersitesi FENEDEBJAT Fakultesi kimya bolumu, XVIII. ULUSAL kimya kongresi, bildiri ozetleri, KARS. 5-9 Temmuz -2004, -964 v.

3. Saidmurodov I.R. p-Bromfenilxlorasetatni olish va uning asosida sintezlar. // Mag. dis. -Toshkent,- 2008. 40-44 b.

ISSN 3030-3907

4. A.K.Abdushukurov, X.F. Shaxriyev p-atsetilaminofenolni Lyuis kislotalari ishtirokida xloratsetillash reaksiyalari “O‘zbekistonda tabiiy birikmalar kimyosining rivoji va kelajagi” respublika ilmiy-amaliy konferensiyasi materiallari to‘plami. 18-19 may 2016 y. Toshkent 2016. 400 bet.

ISSN 3030-3907