

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ****СИНТЕЗ 4-МЕТОКСИФЕНИЛХЛОРАЦЕТАТА И 4-ХЛОРФЕНИЛХЛОРАЦЕТАТА  
И ЕГО РЕАКЦИИ С ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТ НАТРИЯ  
И ДИФЕНИЛТИОКАРБАЗОНАМИ****Чориев Азимжон Уралович**

преподаватель, Каршинский государственный университет,  
Узбекистан, г. Карши, улица Кучабаг, 17.  
E-mail: [azimjon-organik@mail.ru](mailto:azimjon-organik@mail.ru)

**Хамраева Зилола Баратқизи**

студент, Каршинский государственный университет,  
Узбекистан, г. Карши, улица Кучабаг, 17.  
E-mail: [zilol9911@mail.ru](mailto:zilol9911@mail.ru)

**Тохирова Сурайё Очилқизи**

студент, Каршинский государственный университет,  
Узбекистан, г. Карши, улица Кучабаг, 17.  
E-mail: [lady.tokhirova@mail.ru](mailto:lady.tokhirova@mail.ru)

**Абдушукуров Анвар Кабирович**

д-р хим. наук, профессор,  
Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,  
100174, Узбекистан, г. Ташкент, улица Университетская, 4  
E-mail: [abdushukurov-ximik@mail.ru](mailto:abdushukurov-ximik@mail.ru)

**SYNTHESIS OF THE 4-METHOXYPHENYLCHLOROACETATE  
AND 4-CHLOROPHENYLCHLOROACETATE AND ITS REACTION  
OF THE SODIUM SALT OF DIETHYLDITHIOKARBAMATE AND DIPHENYLDITHIOKARBAZONE****Azimjon Choriev**

senior Lecturer of Karshi State university,  
Uzbekistan, Karshi, Kuchabag st., 17.

**Zilola Khamraeva**

student of Karshi State university,  
Uzbekistan, Karshi, Kuchabag st., 17.

**Surayyo Tokhirova**

student of Karshi State university  
Uzbekistan, Karshi city, Kuchabag st., 17.

**Anvar Abdushukurov**

doctor of Chemical science, professor, National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,  
100174, Uzbekistan, Tashkent, Universitetskaya st., 4

**АННОТАЦИЯ**

Изучены синтез 4-метоксифенилхлорацетата и 4-хлорфенилхлор-ацетата и реакции с диэтилдитиокарбамата натрия и дифенилтиокарбазоном в присутствии диметилформамида. Строение полученных веществ установлено методами ИК- и УФ-спектроскопии.

## ABSTRACT

A study of the synthesis 4-methoxyphenylchloroacetate and 4-chlorophenylchloroacetate and its of the reaction sodium salt of diethylditiokarbamate and diphenyltiokarbazone in presence of dimethylformamide. The structure of the obtained materials are installed by means of IR- and UF-spectroscopy.

**Ключевые слова:** 4-метоксифенилхлорацетат, 4-хлорфенилхлорацетат, диэтилдитиокарбамат натрия, дифенилтиокарбазон, нуклеофильное замещение, диметилформамид, спектроскопия.

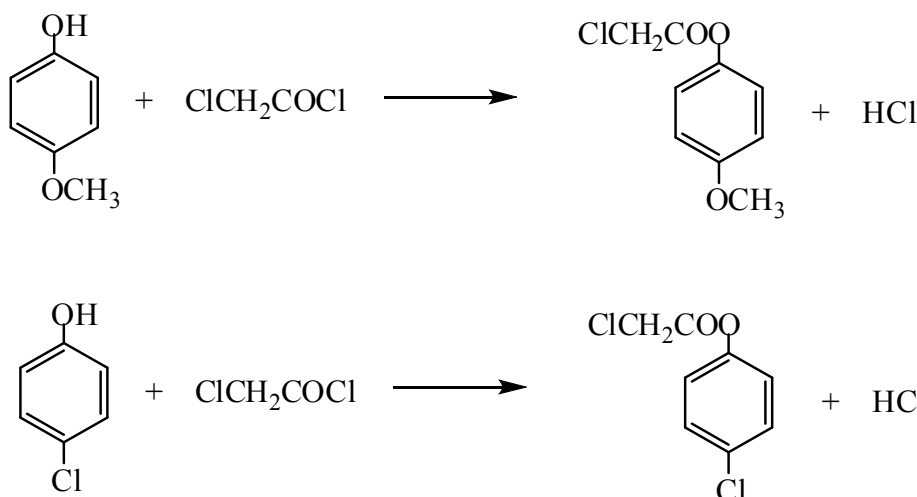
**Keywords:** 4-methoxyphenylchloroacetate, 4-chlorophenylchloroacetate, sodium diethylditiokarbamate, diphenyltiokarbazone, nucleophilic substitution, dimethylformamide, spectroscopy.

Химический дизайн биологически активных веществ, в том числе фенолов, осуществляется путем комбинации в молекуле нескольких фармакофорных фрагментов, что довольно часто приводит не только к усилению основного терапевтического эффекта, но и к возникновению новых, порой неожиданных видов активности [1, с. 452].

В статье рассмотрены некоторые методы введения в структуру физиологически активного 4-метоксифенола заместителя, содержащего гидразиногруппу и атомы галогенов, поскольку многие гидразиносоединения обладают высокой антибактериальной, инсектицидной, ростстимулирующей и другими

видами биологической активности [3, с. 185]. Введение галогенов повышает липофильность лекарственных веществ и облегчает их прохождение через биомембраны. Одновременное присутствие галоген- и гидразиногруппы в ароматическом ядре, как, например, в производных фенилсалициланилидов, обладают высокой антигельминтной активностью и проявляют мощный разобщающий эффект [4, с. 179].

В связи с этим мы составили следующую схему превращений. Синтезированные по известным методикам хлорацетилхлорид, 4-метоксифенол и 4-хлорфенол, выгодно отличающейся от приведенной схемы получения в методике, ацилировали хлорангидридом хлоруксусной кислоты по схеме 1.



Ацилирование проходит в довольно мягких условиях — при кипячении в течение 12-15 ч в хлороформе. Полученные 4-метоксифенилхлорацетат и 4-хлорфенилхлорацетат — достаточно реакционноспособные алкилирующие реагенты. Как известно, в реакциях нуклеофильного замещения первичных алкилгалогенидов часто используют апротонные растворители [2, с. 319]. Для изученных нами реакций были использованы апротонные растворители, такие как диметилформамид, которые хорошо растворяют соли карбоновых кислот [5, с. 34].

Проведены реакции натриевой соли диэтилдитиокарбаминовой кислоты и дифенилтиокарбазонами с 4-метоксифенилхлорацетатом в диметилформамиде (ДМФА). Опыты проводились путём кипячения реакционной смеси с различной продолжительностью. Самый высокий выход продукта реакции составил 40%. В этих условиях в реакциях дифенилтиокарбазона выход продукта составил соответственно 57%.

Таблица 1.

**Зависимость выхода продукта реакции  
4-метоксифенилхлорацетаты с диэтилдитиокарбамата натрия и дифенилтиокарбазонами  
в растворе ДМФА от продолжительности (мольные соотношения реагентов соответственно -3:1:5)**

Продолжительность реакции, час	Выход 4-метоксифенил-карбоксиметил-диэтилдитиокарбамата%	Выход 4-метоксифенил-карбоксиметил-дифенилтиокарбазона %
1	33	37
2	37	41
3	43	47
4	45	55
5	40	57

Из данных таблицы видно, что в опытах с участием диэтилдитиокарбамата натрия выходы продуктов заметно выше по сравнению с реакциями дифенилтиокарбазона.

Проведены реакции натриевой соли диэтилдитиокарбаминовой кислоты и дифенилтиокарбазонами с 4-хлорфенилхлорацетатом в диметилформамиде (ДМФА). Результаты опытов приведены в таблице 2.

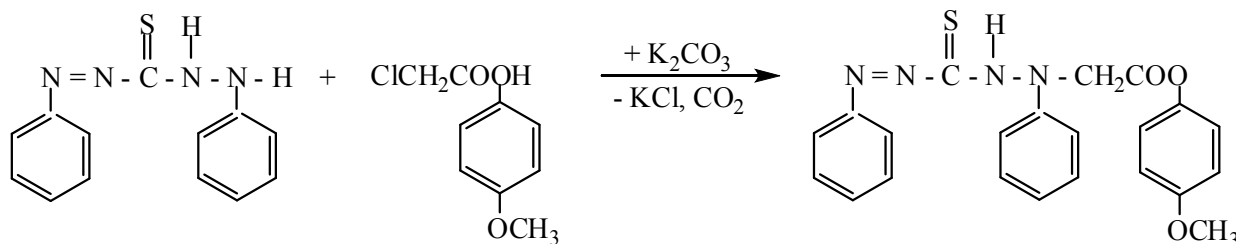
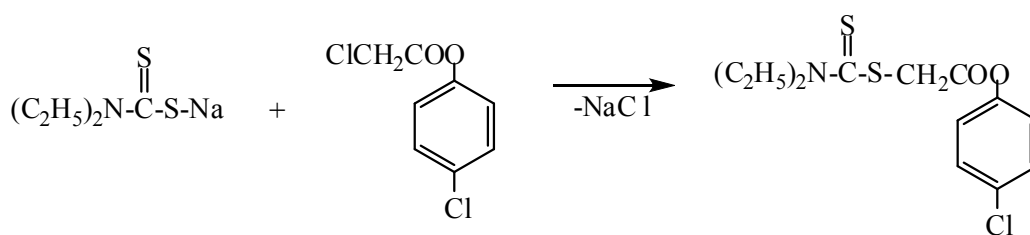
Таблица 2.

**Влияние продолжительности реакции 4-хлорфенилхлорацетаты  
с диэтилдитиокарбамата натрия и дифенилтиокарбазонами в растворе ДМФА на выход продуктов  
(мольные соотношения реагентов соответственно -3:1:5)**

Продолжительность реакции, час	Выход 4-хлорфенил-карбоксиметил-диэтилдитиокарбамата%	Выход 4-хлорфенил-карбоксиметил-дифенилтиокарбазона %
1	40	43
2	45	47
3	53	54
4	60	60
5	60	62

Как известно, биполярные апротонные растворители (ДМСО, ДМФА, ТГФ, ацетон, диоксан) облегчают реакцию бимолекулярного нуклеофильного замещения в алкилгалогенидах за счёт сольватации катиона солей карбоновых кислот этими растворителями.

В связи с этим уравнение и механизм реакции 4-хлорфенилхлорацетата и 4-метоксифенилхлорацетата с диэтилдитиокарбамат натрия и дифенилтиокарбазонами в присутствии диметилформамида можно представить следующим образом:



Сольватация катиона натрия дает возможность проникновения  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCSS}^-$  иона в органический слой и облегчает реакцию.

Синтез 4-метоксифенилхлорацетата. К раствору 12,4 г (0,1 моль) 4-метоксифенола в 10 мл хлороформа при перемешивании на магнитной мешалке

прибавляли по каплям при комнатной температуре 11,3 г (0,1 моль) хлорангидрида хлоруксусной кислоты. После прибавления смесь нагревали при постоянном перемешивании и температуре 55-60°С в течение 16 ч и оставляли на ночь. Затем раствор выливали в стакан со смесью 50 г воды и 50 г льда, выпавший белый осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили при 50°С, получили 18,8 г (94 %) с т. пл. 56°С (пропанол-2). В ИК-спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 2901, 2880 (C-H), 1740 (C=O), 1362, 1240 (C-O-C) 1506, 1540 (Ar), 1170, 1155, 976, 833 (C-Cl). УФ-спектр (EtOH,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм) (lg  $\epsilon$ ): 244 (5.8), 338 (5.7).

Синтез 4-хлорфенилхлорацетата. Выход 19,8 г (97%) с т. пл. 48°С (пропанол-2). В ИК-спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 2960, 2875 (C-H), 1743 (C=O), 1370, 1320, 1260 (C-O-C) 1498, 1408 (Ar), 1190, 1155, 1006, 980, 830 (C-Cl). УФ-спектр (EtOH,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм) (lg  $\epsilon$ ): 250 (5.7), 340 (5.6).

Синтез 4-хлорфенилкарбоксиметилдиэтилдитиокарбамата. К суспензии 6,15 г (0,03 моль) 4-хлорфенилхлорацетата в 10 мл абсолютного диметилформамида добавили 1,71 г (0,01 моль) диэтилдитиокарбамат натрия. Нагревали при перемешивании с обратным холодильником 3 ч, отфильтровывали горячим от осадка хлорида натрия, промывали несколько раз горячим этилацетатом. Из объединенных маточных растворов отгоняли растворитель, получили 2,25 г (71%) бесцветной маслянистой жидкости с т. кип. 340°С. ВИК-спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3100-3000 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 3000-2800 ( $\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 1760 (C=O), 1600-1360 (Ar), 1300-1000 (C-O), 880-620 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ). УФ-спектр (EtOH,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм) (lg  $\epsilon$ ): 254 (5.5), 353 (5.5).

Синтез 4-хлорфенилдифенилтиокарбазона. К суспензии 6,15 г (0,03 моль) 4-хлорфенилхлорацетата в 10 мл абсолютного диметилсульфоксида добавили 0,69 г (0,005 моль) поташа и 2,56 г (0,01 моль) дифенилтиокарбазона. Нагревали при перемешивании с обратным холодильником 3 ч, отфильтровывали горячим от осадка хлорида калия, промывали несколько раз горячим этилацетатом. Из объединенных маточных растворов отгоняли растворитель, получили 2,41 г (62%) светло-желтой маслянистой жидкости с т. кип. 318°С. ВИК-спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3200 (N-H), 1750 (C=O), 1675-1665 (N=N), 1498, 1408 (Ar), 1300-1000 (C-O), 880-620 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ). УФ-спектр (EtOH,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм) (lg  $\epsilon$ ): 256 (5.4), 357 (5.3).

Синтез 4-метоксифенилдифенилтиокарбазона. К суспензии 6 г (0,03 моль) 4-метоксифенилхлорацетата в 10 мл абсолютного диметилсульфоксида добавили 0,69 г (0,005 моль) поташа и 2,56 г (0,01 моль) дифенилтиокарбазона. Нагревали при перемешивании с обратным холодильником 3 ч, отфильтровывали горячим от осадка хлорида калия, промывали несколько раз горячим этилацетатом. Из объединенных маточных растворов отгоняли растворитель, получили 2,47 г (59 %) светло-желтой маслянистой жидкости с т. кип. 305°С. ВИК-спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3200 (N-H), 1770 (C=O), 1650-1635 (N=N), 1500, 1399 (Ar), 1290-1021 (C-O), 883-617 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ). УФ-спектр (EtOH,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм) (lg  $\epsilon$ ): 252 (5.5), 353 (5.4).

Состав и строение полученных соединений подтверждают данные элементного анализа, ИК- и УФ-спектроскопии. ТСХ-анализ выполнили на пластинках Sorbfil, проявление — парами йода.

#### Список литературы:

1. Беликов В. Г. Фармацевтическая химия. — М.: Высшая школа, 1985. — 552 с.
2. Ингольд К. К. Механизм реакций и строение органических соединений. — М.: Мир, 1959. — 340 с.
3. Солдатенков А. Т., Колядина Н. М., Шендрок И. В. Основы органической химии лекарственных веществ // Химия. — Москва, 2001. — 192 с.
4. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. — М.: Мир, 1999. — С. 179.
5. Холиков Т. С., Бобоназарова С. Х., Таджимухамедов Х. С. Получение бензилбензоата из бензоата натрия и хлористого бензила в присутствии малых количеств диметилформамида// ДАН РУз. — Ташкент, 2005. — № 1. — С. 34-36.