ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2020, том 56, № 9, с. 1337–1343

УДК 547.789.61

БЕНЗАЗОЛЫ. III.[1] СИНТЕЗ И ТРАНСФОРМАЦИЯ 6-ХЛОРСУЛЬФОНИЛБЕНЗОТИАЗОЛИН-2-ОНОВ

© 2020 г. Д. А. Душамов[a, *], Ю. Р. Тахиров[a], Р. Ш. Курязов[a], Н. С. Мухамедов[b]

[a] Ургенчский государственный университет, 220100, Республика Узбекистан, г. Ургенч, ул. Х. Алимджана 14
*e-mail: dilshod.d71@mail.ru
[b] Институт химии растительных веществ им. академика С.Ю. Юнусова, АН Республики Узбекистан, 100170, Республика Узбекистан, г. Ташкент, ул. Улугбека 77

Поступила в редакцию 18 мая 2020 г.
После доработки 01 июня 2020 г.
Принята к публикации 09 июня 2020 г.

Из бензотиазолин-2-она и его 3-метилзамещенного обработкой хлорсульфоновой кислотой синтезированы соответствующие 6-хлорсульфонилпроизводные. Воздействием на полученные соединения воды, спиртов и других нуклеофильных агентов (алифатических и гетероциклических аминов) получены 2-оксобензотиазолин-6-сульфокислоты, их эфиры и амиды.

Ключевые слова: амиды 2-оксобензотиазолин-6-сульфокислот, эфиры 2-оксобензотиазолин-6-сульфокислот, 2-оксобензотиазолин-6-сульфокислоты, 6-хлорсульфонилбензотиазолин-2-оны, электрофильное замещение, нуклеофильное замещение.

DOI: 10.31857/S0514749220090037

Высокая биологическая активность и широкий спектр действия производных бензотиазола обуславливает к ним большой интерес [2–5]. Среди них известны вещества, обладающие фунгицидной [2], гербицидной [3], рострегулирующей [4] и дефолиирующей [5] активностью.

В продолжение исследований по электрофильному замещению в ряду азотсодержащих гетероциклических соединений [6–11], в настоящей работе изучены хлорсульфонилирование бензотиазолин-2-она **1a** и его 3-метилзамещенного **1b**, а также некоторые химические превращения полученных продуктов, позволяющие синтезировать ряд новых производных соединений **1a**, **b**.

При взаимодействии бензотиазолин-2-онов **1a**, **b** с хлорсульфоновой кислотой (ХСК) вне зависимости от соотношения реагентов образуются соответствующие 6-хлорсульфонилбензотиазолин-2-оны **2a**, **b**. Наиболее высокие выходы соединений **2a**, **b** были достигнуты при использовании 5-кратного избытка ХСК, – 83 и 87% соответственно (схема 1).

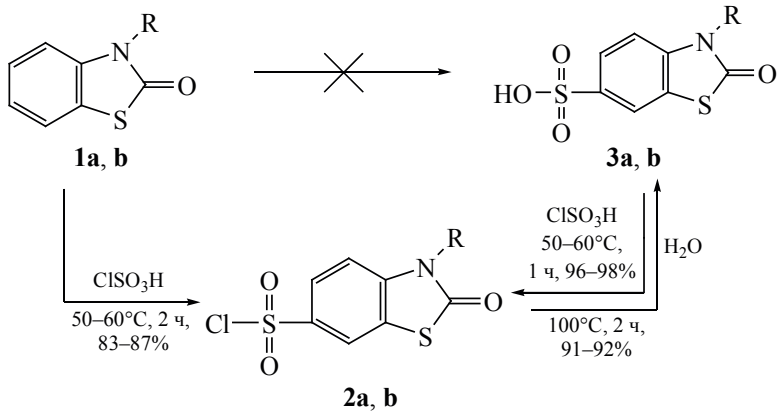
Следует отметить, что промежуточно образующиеся 2-оксобензотиазолин-6-сульфокислоты **3a**, **b** выделить не удается. Вероятно, это связано с легкостью нуклеофильного замещения гидроксильной группы на атом хлора ХСК из-за повышенного положительного заряда атома серы сульфогруппы.

Сульфокислоты **3a**, **b** получены с высокими выходами гидролизом соединений **2a**, **b** соответственно. В свою очередь сульфокислоты **3a**, **b** при взаимодействии с ХСК гладко превращаются с почти количественными выходами в их хлорсульфонилпроизводные **2a**, **b** (схема 1).

Реакции соединений **2a**, **b** с алифатическими (диэтил- и *н*-дибутиламин) и гетероциклическими (пиперидин и морфолин) аминами при комнатной температуре легко протекают в ацетоне в присутствии триэтиламина и приводят к соответствующим *N*,*N*-диалкиламидам 2-оксо-

[1] Сообщение II см. [1].

Схема 1.



1–3, R = H (**a**), R = Me (**b**).

бензотиазолин-6-сульфокислот **4a–d**, а также к *N*-пиперидидам и *N*-морфолидам 2-оксобензотиазолин-6-сульфокислот **4e–h** с высокими выходами (схема 2).

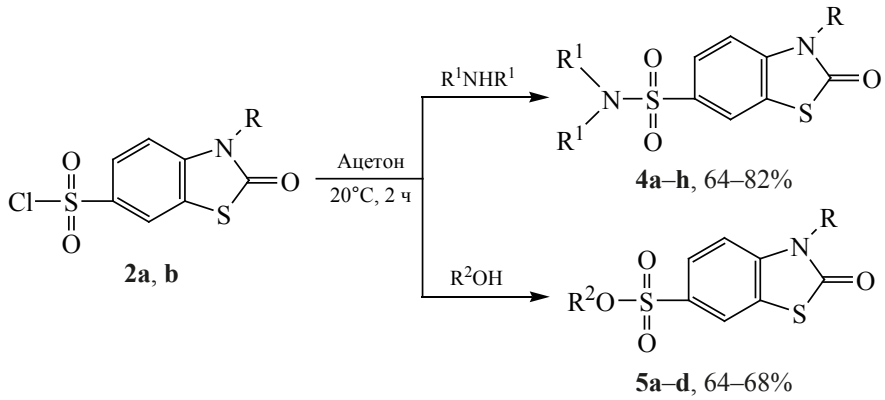
Реакция сульфохлоридов **2a**, **b** с метанолом и этанолом приводит к образованию соответствующих эфиров 2-оксобензотиазолин-6-сульфокислот **5a–d** (схема 2).

Состав и строение синтезированных соединений **2–5** подтверждено данными ИК, ЯМР ^{1}H спектроскопии, масс-спектрометрии и результатами элементного анализа.

В ИК спектрах соединений **2–5** характерными являются полосы поглощения валентных асимметрических (1220–1409 см$^{-1}$) и симметрических (1055–1215 см$^{-1}$) колебаний групп SO_2, а также полосы поглощения валентных колебаний групп C–S (709–756 см$^{-1}$). Для сульфокислот **3a**, **b**, наряду с последними, наблюдаются также полосы поглощения валентных колебаний групп S–O (645–655 см$^{-1}$). Характерными также для соединений **2–5** являются полосы поглощения неплоских деформационных колебаний групп CH 1,2,4-тризамещенного бензольного кольца (805–825 и 870–880 см$^{-1}$).

В масс-спектрах соединений **2–5** имеются пики молекулярных ионов и фрагментов, которые полностью подтверждают предложенные структуры. На первых этапах фрагментации в сульфохлориде **2a** происходит разрыв связи S–Cl с образованием фрагмента с *m/z* 214, а в случае его метильного

Схема 2.



2, R = H (**a**), R = Me (**b**); **4**, R = H (**a**, **b**, **e**, **f**), R = Me (**c**, **d**, **g**, **h**); R^1 = Et (**a**, **c**), R^1 = *n*-Bu (**b**, **d**); $R^1 + R^1 = (CH_2)_5$ (**e**, **g**); $R^1 + R^1 = (CH_2)_2O(CH_2)_2$ (**f**, **h**); **5**, R = H (**a**, **b**), R = Me (**c**, **d**), R^2 = Me (**a**, **c**), R^2 = Et (**b**, **d**).

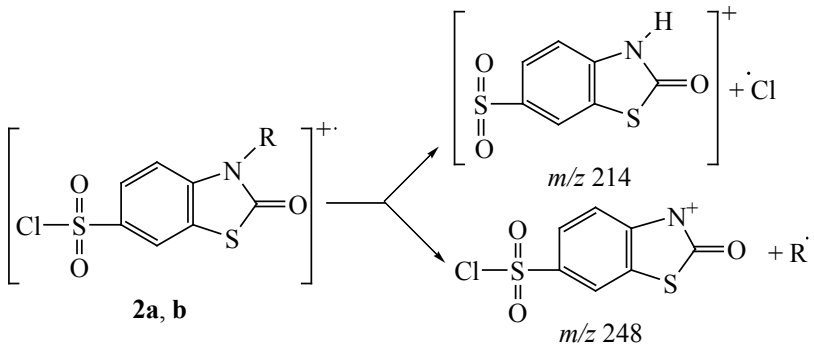


Рис. 1. Фрагментация сульфохлоридов бензотиазолин-2-онов **2a** и **2b.**

производного **2b** отщепляется метильная группа с возникновением фрагмента с *m/z* 248 (рис. 1).

Масс-спектры эфиров и сульфамидов **4**, **5**, независимо от природы заместителя R, а также от характера замещения алкокси- и аминогруппы, показывают однотипную фрагментацию с образованием фрагментов **A** и **B** с разрывом связей SO_2–OR или SO_2–$N(R^1)_2$ (рис. 2).

В спектрах ЯМР ^{1}H соединений **2–5** имеются характерные сигналы протонов бензотиазолинонового фрагмента: дублет H^4 в области 7.02–7.21 м.д. ($J_{4,5}$ 8.4–8.9 Гц), дублет дублетов H^5 при 7.59–7.79 м.д. ($J_{5,4}$ 8.4–8.9 Гц, $J_{5,7}$ 1.6–1.9 Гц), а также дублет H^7 при 7.76–7.95 м.д. ($J_{7,5}$ 1.6–1.9 Гц). Протоны групп NH проявляются в слабом поле (9.17–9.31 м.д.), а протоны алкильных групп амидной и алкоксильной части – в сильном поле (0.77–3.73 м.д.).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на Фурье-спектрометре фирмы Perkin-Elmer (США) модели 2000 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^{1}H сняты на спектрометре UNITY 400$^+$ (США) (400 МГц) в ДМСО, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры зарегистриро-

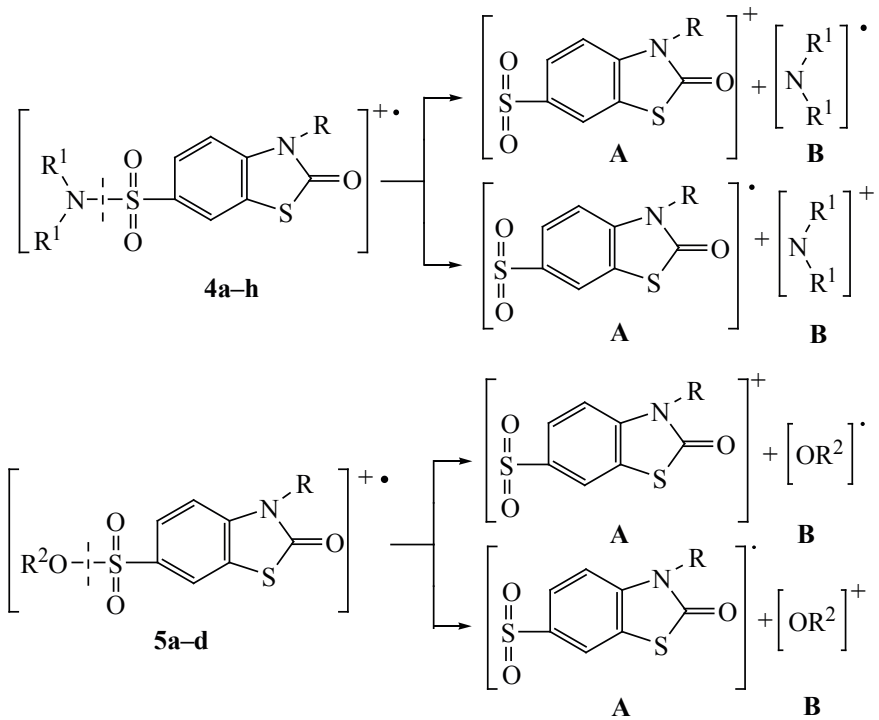


Рис. 2. Фрагментация эфиров и сульфамидов 2-оксобензотиазолин-6-сульфокислот и 3-метил-2-оксобензотиазолин-6-сульфокислот **4a–h**, **5a–d**.

ваны на приборе Kratos MS-30 (Англия) с непосредственным вводом образца в источник ионов (энергия ионизации 70 эВ). Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе EuroVector EA-3000 (Италия). Температуру плавления синтезированных веществ определяли на приборе «Boetius» (Германия) и «MEL-TEMP» (США). Контроль за ходом реакций и индивидуальностью синтезированных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе растворителей бензол–ацетон, 10:1, проявление в УФ-свете и парах иода.

Исходный бензотиазолин-2-он (**1a**) синтезирован окислением бензотиазолин-2-тиона с перманганатом калия, а 3-метилбензотиазолин-2-он (**1b**) – метилированием соединения **1a** диметилсульфатом в условиях межфазного катализа.

6-Хлорсульфонилбензотиазолин-2-он (2a) и 3-метил-6-хлорсульфонилбензотиазолин-2-он (2b). *а*. К 5.83 г (50 ммоль) хлорсульфоновой кислоты, охлажденной до 5–10°C, порциями добавляли 10 ммоль бензотиазолина **1a** или **1b** при перемешивании с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала 15°C. Далее реакционную смесь нагревали до 50–60°C, выдерживали при этой температуре в течение 2 ч и выливали в измельченный лед. Полученный осадок продукта **2** отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали.

Соединения **2a**, **b** получали также из сульфокислот **3a**, **b** по методике *б* (см. ниже).

6-Хлорсульфонилбензотиазолин-2-он (2a). Выход 2.07 г (83%), бесцветные кристаллы, т.пл. 168–170°C (гептан). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1365 с ($\nu_{as}SO_2$), 1175 с (ν_sSO_2), 725 с (C–S). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д.: 7.14 д (1H, H^4, *J* 8.4 Гц), 7.79 д.д (1H, H^5, *J* 1.6, 8.4 Гц), 7.95 д (1H, H^7, *J* 1.6 Гц), 9.31 с (1H, NH). Масс-спектр, *m*/*z* ($I_{отн}$, %): 249 (81) $[M]^+$ (для ^{35}Cl). Найдено, %: C 33.43; H 1.58; N 5.83; S 25.52. $C_7H_4ClNO_3S_2$. Вычислено, %: C 33.66; H 1.60; N 5.61; S 25.65.

3-Метил-6-хлорсульфонилбензотиазолин-2-он (2b). Выход 2.29 г (87%), бесцветные кристаллы, т.пл. 151–152°C (бензол). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1370 с ($\nu_{as}SO_2$), 1181 с (ν_sSO_2), 730 с (C–S). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 3.41 с (3H, 3-CH$_3$), 7.21 д (1H, H^4, *J* 8.4 Гц), 7.77 д.д (1H, H^5, *J* 1.6, 8.4 Гц), 7.93 д (1H, H^7, *J* 1.6 Гц). Масс-спектр, *m*/*z* ($I_{отн}$, %): 263 (81) $[M]^+$ (для ^{35}Cl). Найдено, %: C 36.27; H 2.19; N 5.12; S 24.14. $C_8H_6ClNO_3S_2$. Вычислено, %: C 36.43; H 2.27; N 5.31; S 24.29.

2-Оксобензотиазолин-6-сульфокислота (3a) и 3-метил-2-оксобензотиазолин-6-сульфокислота (3b) (*общая методика*). Смесь 10 ммоль соединения **2** и 20 мл воды кипятили 2 ч, растворитель частично отгоняли, осадок продукта **3** отфильтровывали и перекристаллизовывали из воды.

Сульфокислоты **3a**, **b** обрабатывали хлорсульфоновой кислотой по методике *б* и получали соединения **2a**, **b**.

б. К 2.33 г (20 ммоль) хлорсульфоновой кислоты, охлажденной до 0°C, порциями добавляли 10 ммоль сульфокислоты **3** с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала 10°C. Смесь нагревали до 50–60°C, выдерживали при этой температуре 1 ч и выливали в измельченный лед. Полученный осадок продукта **2** отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали. Выходы продуктов **2a**, **b** – 96 и 98% соответственно. Образцы соединений **2a**, **b**, полученные по методикам *а* и *б*, идентичны (отсутствие депрессии температуры плавления смешанной пробы).

2-Оксобензотиазолин-6-сульфокислота (3a). Выход 2.10 г (91%), бесцветные кристаллы, т.пл. 238–240°C (вода). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1220 с ($\nu_{as}SO_2$), 1055 с (ν_sSO_2), 745 с (C–S), 645 с (C–O). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 7.04 д (1H, H^4, *J* 8.5 Гц), 7.68 д.д (1H, H^5, *J* 1.6, 8.5 Гц), 7.82 д (1H, H^7, *J* 1.6 Гц), 9.27 с (1H, NH). Масс-спектр, *m*/*z* ($I_{отн}$, %): 231 (38) $[M]^+$. Найдено, %: C 36.15; H 2.11; N 5.83; S 27.58. $C_7H_5NO_4S_2$. Вычислено, %: C 36.36; H 2.16; N 6.06; S 27.70.

3-Метил-2-оксобензотиазолин-6-сульфокислота (3b). Выход 2.25 г (92 %), бесцветные кристаллы, т.пл. 228–230°C (вода). ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 1230 с ($\nu_{as}SO_2$), 1070 с (ν_sSO_2), 757 с (C–S), 655 с (C–O). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 3.40 с (3H, 3-CH$_3$), 7.09 д (1H, H^4, *J* 8.6 Гц), 7.68 д.д (1H, H^5, *J* 1.7, 8.6 Гц), 7.83 д (1H, H^7, *J* 1.7 Гц). Масс-спектр, *m*/*z* ($I_{отн}$, %): 245 (41) $[M]^+$. Найдено, %: C 39.06; H 2.78; N 5.82; S 25.88. $C_8H_7NO_4S_2$.

Вычислено, %: C 39.18; H 2.86; N 6.06; S 26.12.

***N,N*-Диэтил- и *N,N*-дибутиламиды 2-оксобензотиазолин-6-сульфокислоты 4a, b и 3-метил-2-оксобензотиазолин-6-сульфокислоты (4c, d), *N*-пиперидино- и *N*-морфолиноамиды 2-оксобензотиазолин-6-сульфокислоты 4e, g и 3-метил-2-оксобензотиазолин-6-сульфокислоты (4f, h)** (*общая методика*). К раствору 10 ммоль соединения **2** в 20 мл ацетона добавляли по каплям 10 ммоль диэтил- или дибутиламина, пиперидина или морфолина и 1.01 г (10 ммоль) триэтиламина в 10 мл ацетона. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч, затем ацетон отгоняли, к остатку добавляли 100 мл воды. Полученный осадок продукта **4** отфильтровывали и перекристаллизовывали.

***N,N*-Диэтиламид 2-оксобензотиазолин-6-сульфокислоты (4a).** Выход 1.86 г (65%), бесцветные кристаллы, т.пл. 150–152°C (этанол). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1347 с ($\nu_{as}SO_2$), 1175 с (ν_sSO_2), 746 с (C–S). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 1.05 т [6H, $N(CH_2C\underline{H}_3)_2$, *J* 7.2 Гц], 2.47 к [4H, $N(C\underline{H}_2CH_3)_2$, *J* 7.2 Гц], 7.09 д (1H, H^4, *J* 8.9 Гц), 7.75 д.д (1H, H^5, *J* 1.8, 8.9 Гц), 7.92 д (1H, H^7, *J* 1.8 Гц), 9.21 с (1H, NH). Масс-спектр, *m*/*z* ($I_{отн}$, %): 286 (29) $[M]^+$. Найдено, %: C 45.87; H 4.78; N 10.01; S 22.22. $C_{11}H_{14}N_2O_3S_2$. Вычислено, %: C 46.15; H 4.89; N 9.79; S 22.37.

***N,N*-Дибутиламид 2-оксобензотиазолин-6-сульфокислоты (4b).** Выход 2.29 г (67%), бесцветные кристаллы, т.пл. 95–97°C (этанол). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1354 с ($\nu_{as}SO_2$), 1164 с (ν_sSO_2), 734 с (C–S). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 0.83–0.91 м [6H, $N(C_3H_6C\underline{H}_3)_2$], 1.12–1.16 м [4H, $N(C_2H_4C\underline{H}_2CH_3)_2$], 1.38–1.46 м [4H, $N(CH_2C\underline{H}_2C_2H_5)_2$], 3.11–3.21 м [4H, $N(\underline{CH}_2C_3H_7)_2$], 7.14 д (1H, H^4, *J* 8.9 Гц), 7.73 д.д (1H, H^5, *J* 1.8, 8.9 Гц), 7.89 д (1H, H^7, *J* 1.8 Гц), 9.19 с (1H, NH). Масс-спектр, *m*/*z* ($I_{отн}$, %): 342 (32) $[M]^+$. Найдено, %: C 52.37; H 6.29; N 7.99; S 18.52. $C_{15}H_{22}N_2O_3S_2$. Вычислено, %: C 52.63; H 6.43; N 8.18; S 18.71.

***N,N*-Диэтиламид 3-метил-2-оксобензотиазолин-6-сульфокислоты (4c).** Выход 2.46 г (82%), бесцветные кристаллы, т.пл. 136–138°C (водный этанол). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1353 с ($\nu_{as}SO_2$), 1167 с (ν_sSO_2), 756 с (C–S). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 1.08 т [6H, $N(CH_2C\underline{H}_3)_2$, *J* 7.2 Гц], 2.53 к [4H, $N(C\underline{H}_2CH_3)_2$, *J* 7.2 Гц], 7.02 д (1H, H^4, *J* 8.6 Гц), 7.69 д.д (1H, H^5, *J* 1.8, 8.6 Гц), 7.85 д (1H, H^7, *J* 1.8 Гц). Масс-спектр, *m*/*z* ($I_{отн}$, %): 300 (36) $[M]^+$. Найдено, %: C 47.72; H 5.15; N 9.61; S 21.21. $C_{12}H_{16}N_2O_3S_2$. Вычислено, %: C 47.99; H 5.33; N 9.33, S 21.33.

***N,N*-Дибутиламид 3-метил-2-оксобензотиазолин-6-сульфокислоты (4d).** Выход 2.35 г (66%), бесцветные кристаллы, т.пл. 91–92°C (водный этанол). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1348 с ($\nu_{as}SO_2$), 1164 с (ν_sSO_2), 741 с (C–S). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 0.77–0.87 м [6H, $N(C_3H_6CH_3)_2$], 1.38–1.46 м [4H, $N(C_2H_4CH_2CH_3)_2$], 1.57–1.64 м [4H, $N(CH_2C\underline{H}_2C_2H_5)_2$], 3.11–3.21 м [4H, $N(C\underline{H}_2C_3H_7)_2$], 3.39 с (3H, 3-$CH_3$), 7.05 д (1H, H^4, *J* 8.7 Гц), 7.69 д.д (1H, H^5, *J* 1.7, 8.7 Гц), 7.87 д (1H, H^7, *J* 1.7 Гц). Масс-спектр, *m*/*z* ($I_{отн}$, %): 356 (28) $[M]^+$. Найдено, %: C 53.77; H 6.66; N 8.15; S 17.76. $C_{16}H_{24}N_2O_3S_2$. Вычислено, %: C 53.93; H 6.74; N 7.86; S 17.97.

***N*-Пиперидиноамид 2-оксобензотиазолин-6-сульфокислоты (4e).** Выход 2.11 г (71%), бесцветные кристаллы, т.пл. 211–213°C (этанол). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1343 с ($\nu_{as}SO_2$), 1166 с (ν_sSO_2), 745 с (C–S). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 2.44–2.49 м [2H, $N(C_2H_4)_2C\underline{H}_2$], 2.86 к [4H, $N(CH_2C\underline{H}_2)_2CH_2$, *J* 6.9 Гц], 3.61 к [4H, $N(C\underline{H}_2CH_2)_2CH_2$, *J* 6.9 Гц], 7.04 д (1H, H^4, *J* 8.9 Гц), 7.65 д.д (1H, H^5, *J* 1.8, 8.9 Гц), 7.79 д (1H, H^7, *J* 1.8 Гц), 9.18 с (1H, NH). Масс-спектр, *m*/*z* ($I_{отн}$, %): 298 (100) $[M]^+$. Найдено, %: C 48.09; H 4.57; N 9.09; S 21.22. $C_{12}H_{14}N_2O_3S_2$. Вычислено, %: C 48.32; H 4.69; N 9.39; S 21.47.

***N*-Морфолиноамид 2-оксобензотиазолин-6-сульфокислоты (4f).** Выход 2.07 г (69%), бесцветные кристаллы, т.пл. 213–215°C (этанол). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1345 с ($\nu_{as}SO_2$), 1169 с (ν_sSO_2), 749 с (C–S). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 2.87 т [4H, $O(CH_2)_2$, *J* 7.9 Гц], 3.60 т [4H, $N(CH_2)_2$, *J* 7.9 Гц], 7.07 д (1H, H^4, *J* 8.8 Гц), 7.68 д.д (1H, H^5, *J* 1.8, 8.8 Гц), 7.81 д (1H, H^7, *J* 1.8 Гц), 9.17 с (1H, NH). Масс-спектр, *m*/*z* ($I_{отн}$, %): 300 (56) $[M]^+$. Найдено, %: C 43.87; H 3.87; N 9.61; S 21.14. $C_{11}H_{12}N_2O_4S_2$. Вычислено, %: C 44.00; H 3.99; N 9.33; S 21.33.

***N*-Пиперидиноамид 3-метил-2-оксобензотиазолин-6-сульфокислоты (4g).** Выход 2.09 г (67%), бесцветные кристаллы, т.пл. 201–203°C (водный этанол). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1346 с ($\nu_{as}SO_2$),

1166 с ($\nu_s SO_2$), 747 с (C–S). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 2.46–2.51 м [2H, $N(C_2H_4)_2C\underline{H}_2$], 2.85 т [4H, $N(CH_2C\underline{H}_2)_2CH_2$, *J* 6.9 Гц], 3.39 с (3H, 3-CH_3), 3.61 т [4H, $N(C\underline{H}_2CH_2)_2CH_2$, *J* 6.9 Гц], 7.06 д (1H, H^4, *J* 8.9 Гц), 7.71 д.д (1H, H^5, *J* 1.7, 8.6 Гц), 7.79 д (1H, H^7, *J* 1.7 Гц). Масс-спектр, *m*/*z* ($I_{отн}$, %): 312 (100) $[M]^+$. Найдено, %: C 49.81; H 5.02; N 9.15; S 20.28. $C_{13}H_{16}N_2O_3S_2$. Вычислено, %: C 50.02; H 5.13; N 8.97; S 20.51.

***N*-Морфолиноамид 3-метил-2-оксобензотиазолин-6-сульфокислоты (4h).** Выход 2.01 г (64%), бесцветные кристаллы, т.пл. 227-229 °C (водный этанол). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1353 с ($\nu_s SO_2$), 1152 с ($\nu_s SO_2$), 753 с (C–S). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 2.86 т [4H, $O(CH_2)_2$, *J* 8.0 Гц], 3.39 с (3H, 3-CH_3), 3.59 т [4H, $N(CH_2)_2$, *J* 8.0 Гц], 7.04 д (1H, H^4, *J* 8.6 Гц), 7.65 д.д (1H, H^5, *J* 1.8, 8.6 Гц), 7.76 д (1H, H^7, *J* 1.8 Гц). Масс-спектр, *m*/*z* ($I_{отн}$, %): 314 (47) $[M]^+$. Найдено, %: C 45.57; H 4.33; N 8.65; S 20.12. $C_{12}H_{14}N_2O_4S_2$. Вычислено, %: C 45.85; H 4.45; N 8.91; S 20.38.

Метиловые и этиловые эфиры 2-оксобензотиазолин-6-сульфоновой кислоты 5a, b и 3-метил-2-оксобензотиазолин-6-сульфоновой кислоты 5c, d (*общая методика*). К раствору 10 ммоль соединения **2** в 20 мл ацетона добавляли по каплям смесь 10 ммоль метанола или этанола и 1.01 г (10 ммоль) триэтиламина в 10 мл ацетона. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч, затем ацетон отгоняли, к остатку добавляли 100 мл воды. Полученный осадок продукта **5** отфильтровывали и перекристаллизовывали.

Метиловый эфир 2-оксобензотиазолин-6-сульфоновой кислоты (5a). Выход 1.64 г (67%), бесцветные кристаллы, т.пл. 165–167°C (этанол). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1417 с ($\nu_{as} SO_2$), 1205 с ($\nu_s SO_2$), 709 с (C–S). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 3.73 с (3H, OCH_3), 7.05 д (1H, H^4, *J* 8.7 Гц), 7.66 д.д (1H, H^5, *J* 1.7, 8.7 Гц), 7.79 д (1H, H^7, *J* 1.7 Гц), 9.18 с (1H, NH). Масс-спектр, *m*/*z* ($I_{отн}$, %): 245 (39) $[M]^+$. Найдено, %: C 38.92; H 2.71; N 5.92; S 25.88. $C_8H_7NO_4S_2$. Вычислено, %: C 39.18; H 2.85; N 5.71; S 26.12.

Этиловый эфир 2-оксобензотиазолин-6-сульфоновой кислоты (5b). Выход 1.76 г (68%), бесцветные кристаллы, т.пл. 156–158°C (этанол). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1409 с ($\nu_{as} SO_2$), 1196 с ($\nu_s SO_2$), 714 с (C–S). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 3.68 т (3H, OCH_2CH_3, *J* 7.1 Гц), 4.06 к (2H, OCH_2, *J* 7.1 Гц), 7.03 д (1H, H^4, *J* 8.8 Гц), 7.64 д.д (1H, H^5, *J* 1.9, 8.8 Гц), 7.76 д (1H, H^7, *J* 1.9 Гц), 9.19 с (1H, NH). Масс-спектр, *m*/*z* ($I_{отн}$, %): 259 (51) $[M]^+$. Найдено, %: C 41.42; H 3.39; N 5.26; S 24.49. $C_9H_9NO_4S_2$. Вычислено, %: C 41.69; H 3.47; N 5.40; S 24.71.

Метиловый эфир 3-метил-2-оксобензотиазолин-6-сульфоновой кислоты (5c). Выход 1.65 г (64%), бесцветные кристаллы, т.пл. 142–144°C (водный этанол). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1402 с ($\nu_{as} SO_2$), 1215 с ($\nu_{as} SO_2$), 718 с (C–S). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 3.46 с (3H, 3-CH_3), 3.71 с (3H, OCH_3), 7.09 д (1H, H^4, *J* 8.7 Гц), 7.59 д.д (1H, H^5, *J* 1.7, 8.7 Гц), 7.76 д (1H, H^7, *J* 1.7 Гц). Масс-спектр, *m*/*z* ($I_{отн}$, %): 259 (29) $[M]^+$. Найдено, %: C 41.39; H 3.35; N 5.56; S 24.38. $C_9H_9NO_4S_2$. Вычислено, %: C 41.69; H 3.47; N 5.40; S 24.71.

Этиловый эфир 3-метил-2-оксобензотиазолин-6-сульфоновой кислоты (5d). Выход 1.80 г (66%), бесцветные кристаллы, т.пл. 129–131°C (водный этанол). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1405 с ($\nu_{as} SO_2$), 1207 с ($\nu_s SO_2$), 716 с (C–S). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 3.45 с (3H, 3-CH_3). 3.70 т (3H, $OCH_2C\underline{H}_3$, *J* 7.1 Гц), 4.08 к (2H, OCH_2, *J* 7.1), 7.08 д (1H, H^4, *J* 8.9 Гц), 7.62 д.д (1H, H^5, *J* 1.8, 8.9 Гц), 7.81 д (1H, H^7, *J* 1.8 Гц). Масс-спектр, *m*/*z* ($I_{отн}$, %): 273 (32) $[M]^+$. Найдено, %: C 43.77; H 3.94; N 4.88; S 23.25. $C_{10}H_{11}NO_4S_2$. Вычислено, %: C 43.95; H 4.03; N 5.12; S 23.44.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кайпназаров Т.Н., Мухамедов Н.С., Окманов Р.Я., Бердимбетова Г.Е., Жонхожаева Ф.Б. *ЖОрХ*. **2013**, *49*, 1764–1767. [Kaipnazarov T.N., Mukhamedov N.S., Okmanov, R.Y., Berdimbetova G.E., Zhonkhozhaeva F.B. *Russ. J. Org. Chem*. **2013**, *49*, 1744–1747.] doi 10.1134/S1070428013120063
2. Graham H.P., Pomfret V.J. Пат. 137975 (**1974**). Великобр. *РЖХим*. **1975**, *23*, O407.
3. Баскаков Ю.А. *Ж. Всесоюз. Хим. О-ва им. Д.И. Менделеева*. **1984**, *29*, 22.

4. Damico J.J., Morvell J.T. Пат. 4283220 (**1981**). США. *РЖХим.* **1982**, *8*, O410.
5. Рожкова Н.К. *Тезисы докладов «Материалы I Всесоюзное совещание по дефолиации и десикации сельскохозяйственных культур»*. Ташкент, **1974**, 35.
6. Душамов Д.А., Мухамедов Н.С., Бобокулов Х.М., Алиев Н.А. *ХПС*. **2001**, 83.
7. Мухамедов Н.С., Душамов Д.А., Бобокулов Х.М., Алиев Н.А., Левкович М.Г., Абдуллаев Н.Д. *ХГС*. **2002**, 385–389. [Mukhamedov N.S., Dushamov D.A., Aliyev N.A., Bobokulov Kh.M., Levkovich M.G., Abdullaev N.D. *Chem. Heterocycl. Compd*. **2002**, *38*, 344–348.] doi 10.1023/A:1015647606680
8. Душамов Д.А., Мухамедов Н.С., Бобокулов Х.М., Алиев Н.А., Левкович М.Г., Абдуллаев Н.Д. *ХГС*. **2002**, 503–506. [Mukhamedov N.S., Dushamov D.A., Aliyev N.A., Bobokulov Kh.M., Levkovich M.G., Abdullaev N.D. *Chem. Heterocycl. Compd*. **2002**, *38*, 438–441.] doi 10.1023/A:1016083322553
9. Жуманиязова М.Э., Якубов У.Х., Душамов Д.А., Мухамедов Н.С., Жонхожаев Ф.Б., Алиев Н.А. *Узб. хим. ж.* **2004**, *3*, 34–36.
10. Тахиров Ю.Р., Душамов Д.А., Мухамедов Н.С., Шахидоятов Х.М. *Химия и хим. технол*. **2010**, *1*, 18–20.
11. Каримова М.Э., Душамов Д.А., Курязов Р.Ш., Мухамедов Н.С. *ХГС*. **2011**, 117–123. [Karimova M.E., Dushamov D.A., Kuryazov R.Sh., Mukhamedov N.S. *Chem. Heterocycl. Compd*. **2011**, *47*, 90–95.] doi 10.1007/s10593-01-0724-1

Benzazoles: III. Synthesis and Transformation of 6-Chlorosulfonylbenzothiazolin-2-ones

D. A. Dushamov[a, *], Y. R. Takhirov[a], R. Sh. Kuryazov[a], and N. S. Mukhamedov[b]

[a] *Urgench State University, 220100, Republic of Uzbekistan, Urgench, ul. H. Alimdjana 14*
**e-mail: dilshod.d71@mail.ru*
[b] *Institute of the Chemistry of Plant Substances named by academician S.Yu. Yunusov, Academy of Sciences, 100170, Republic of Uzbekistan, Tashkent, ul. Ulugbeka 77*

Received May 18, 2020; revised June 1, 2020; accepted June 9, 2020

The corresponding 6-chlorosulfonyl derivatives were synthesized from benzothiazolin-2-one and its 3-methyl-substituted by treatment with chlorosulfonic acid. By the action of water, alcohols and other nucleophilic agents (aliphatic and heterocyclic amines) on the obtained compounds, 2-oxobenzothiazoline-6-sulfonic acids, their esters and amides are obtained.

Keywords: amides of 2-oxobenzothiazoline-6-sulfonic acids, esters of 2-oxobenzothiazoline-6-sulfonic acids, 2-oxobenzothiazoline-6-sulfonic acids, 6-chlorosulfonylbenzothiazolin-2-ones, electrophilic substitution, nucleophilic substitution