

UDK 547.549.3

**DİETİL-2-ARİL-4-HİDROKSİ-4-METİL-6-OKSOTSİKLOHEKSAN-1,3-DİKARBOKSİLATLARIN HİDROKSİLAMİN HİDROKLORİDLƏ HETEROTSİKLƏŞMƏ REAKSİYALARININ TƏDQIQI**

A.M.MƏHƏRRƏMOV, A.İ.İSMİYEV, B.A.RƏŞİDOV

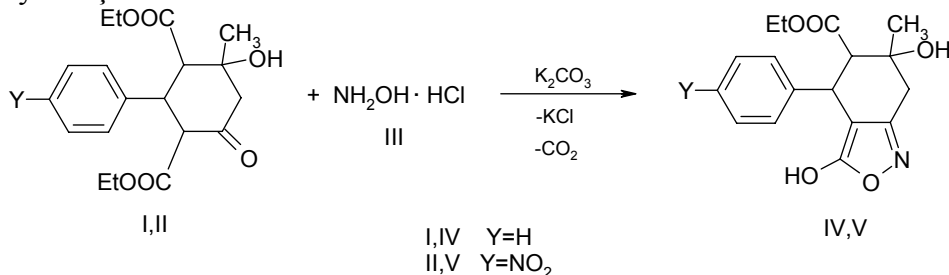
*Bakı Dövlət Universiteti**Bahruz\_81@mail.ru*

*Dietil-2-aril-6-hidroksi-6-metil-4-oksotsikloheksan-1,3-dikarboksilatların  $K_2CO_3$ -in ekvilyar miqdarı iştirakında hidroksilamin hidroxloridlə reaksiyaları tədqiq edilmiş və nəticədə heterotsiklləşmə məhsulları olan 4,5,6,7-tetrahidrobenzoksazolların yeni törəmələri sintez edilmişdir.*

**Açar sozlər:**  $\beta$ -Tsikloketollar, tetrahidrobenzoksazollar.

$\beta$ -Tsikloketolların hidroksilaminlə uyğun ketoksimlərin alınması ilə gədən reaksiyaları kifayət qədər öyrənilmişdir [1-2]. Bizim tədqiqatımızda məqsəd bu reaksiyalarda heterotsiklləşmə imkanlarını müəyyənləşdirməkdən ibarət olmuşdur.

Dietil-2-R-4-hidroksi-4-metil-6-oksotsikloheksan-1,3-dikarboksilatların (I,II) hidroksilamin hidroxloridlə (III) etanol mühitində  $K_2CO_3$ -in ekvimolekulyar miqdarının iştirakında aparılan reaksiyalar nəticəsində 47-49 % çıxımla tsikloheksan həlqəsi ilə kondensləşmiş 5-hidroksi izoksazol törəmələri (IV-V) ayrılmışdır.



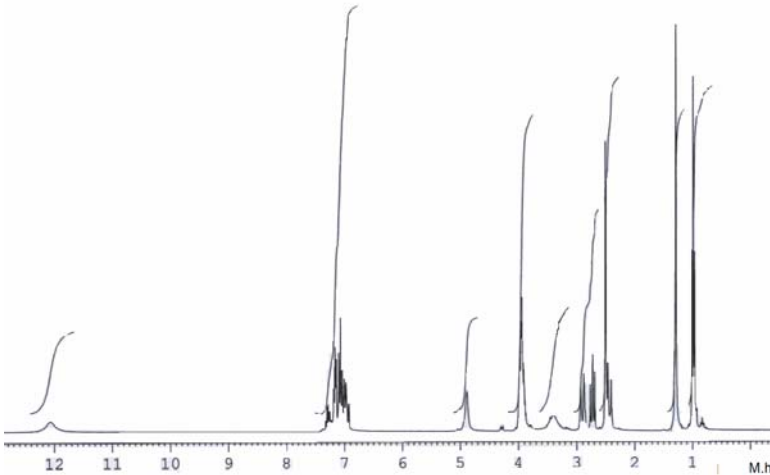
Sintez olunmuş maddələrin quruluşu İQ və  $H^1, C^{13}$  NMR spektroskopiyası metodları ilə sübut olunmuşdur.

IV,V maddələri çox ehtimal ki, aralıq mərhələdə alınan ketoksimin  $K_2CO_3$  təsirindən nukleofililiyi artan oksigen atomunun etoksikarbonil qrupuna həmləsi ilə baş verən molekul daxili tsiklləşmə məhsullarıdır.

IV,V maddələrinin İQ spektrində 3378  $\text{sm}^{-1}$ -dəki geniş udulma zolağı üst-üstə düşən OH qruplarının valent rəqslərinə 1712  $\text{sm}^{-1}$ -dəki udulma zolağı mürəkkəb efir karbonilinə (EtO-C=O), 1624  $\text{sm}^{-1}$ -dəki zolaq isə izoksazol tsiklinin C=N rabitəsinə aiddir.

Sintez olunmuş maddələrin quruluşu İQ və  $^1\text{H}$   $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopiyası metodları ilə sübut olunmuşdur. İQ spektrindəki 3515  $\text{sm}^{-1}$ -dəki intensiv udulma zolağı OH qrupunun valent rəqslərinə, 1733  $\text{sm}^{-1}$ -dəki udulma zolağı mürəkkəb efir karbonilinə (EtO-C=O) aiddir

$^1\text{H}$  NMR spektrindəki  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$  fraqmentinə aid metil qrupunun protonları 1,0 m.h.-də intensivliyi 3 protona uyğun triplet,  $\text{CH}_2$  qrupunun protonları isə 3,9-4,0 m.h.-da intensivliyi iki protona uyğun olan multiplet siqnal şəklində müşahidə olunur. Tsikloheksan həlqəsinin  $\text{CH}_2$  qrup protonlarının siqnalları mərkəzləri 2,7-2,9 m.h.-lər olan ikiqat dubletlərdir. Tsikloheksan həlqəsi ilə əlaqəli  $\text{CH}_3$  qrupunun protonları sinqlet siqnal kimi 1,3 m.h.-da, OH qrupunun protonu isə 4,8-5,0 m.h.-da genişlənmiş dublet şəklindədir. Aromatik halqa protonlarının kimyəvi sürüşməsi 7,2-7,3 m.h.-dır.



Şək. 1. Etil-3,6-dihidroksi-6-metil-4-fenil-4,5,6,7-tetrahidro benzoksazol-5-karboksilatın  $^1\text{H}$  NMR spektri.

### Təcrübi hissə

Sintez olunmuş maddələrin İQ spektrləri “Varian-3600 FT-İR” cihazında KBr həbləri formasında, NMR spektrləri “Bruker 300” cihazında 300 və 75 MHz tezliklərində çəkilmişdir. Maddələrin təmizlik dərəcəsi nazik təbəqəli xromatoqrafiya üsulu ilə müəyyən olunmuşdur (Elüent, etilasetat:heptan-1:2).

**Etil-3,6-dihidroksi-6-metil-4-fenil-4,5,6,7-tetrahidro benzoksazol-5-karboksilatın (V) sintezi.** Üçboğazlı kolbaya ardıcıl olaraq 3.5 q. dietil -6-hidroksi-6-metil-4-oksotsikloheksan-2-fenil-1,3-dikarboksilat, 0.7 q. hidrosilamin hidroxlorid, 1.4 q.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  yerləşdirilir. Sonra qarışığa 20 ml etil spirti əlavə olunub reaksiya 6 saat müddətində 60-65  $^\circ\text{C}$ -də qızdırılmaqla aparılır. İsti məhlul

süzüldükdən sonra filtratdan 24 saatdan sonra çökən kristallar süzülür, etanoldan yenidən kristallaşdırılır. Alınır, 1.56 q (49 %) (V) maddəsi,  $t_{gr}=181^{\circ}\text{C}$ .

Analoji üsulla **etil--3,6-dihidroksi-6-metil-4-(4-nitrofenil)-4,5,6,7-tetrahidro benzoksazol-5-karboksilat (VI)** sintez edilir. Çıxım 1.69 q (47%),  $t_{gr}=175^{\circ}\text{C}$ .

#### ƏDƏBİYYAT

1. Субботин В.В., Кривенько А.П., Сорокин В.В., Диетил-4-метил-2-Р-6-оксоциклогексен-1,3-карбоксилаты.// Синтез и реакции с гидроксиламином и гидразином. Известия вузов. Химия и химическая технология, 2008. т.51. №9,с.112-115.
2. Субботин В.Е.,Сорокин В.В.,Голиков А.Г., Кривенько А.П. Синтез и строения ацетилзамещенных циклогексанонкарбоксилатов.// Журнал органической химии, 2010, т.46, в.4, с. 601-603.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ ДИЭТИЛ-2-АРИЛ-6-ГИДРОКСИ-6-МЕТИЛ-4-ОКСОЦИКЛОГЕКСАН-1,3-ДИКАРБОКСИЛАТОВ С ГИДРОХЛОРИДОМ ГИДРОКСИЛАМИНА

А.М.МАГЕРРАМОВ, А.И.ИСМИЕВ, Б.А.РАШИДОВ

#### РЕЗЮМЕ

Изучена реакция диэтил-2-арил-6-гидрокси-6-метил-4-оксоциклогексан-1,3-дикарбоксилатов с гидрохлоридом гидроксилamina и установлено, что в присутствии эквимолекулярного количества  $\text{K}_2\text{CO}_3$  образуются продукты гетероциклизации -новые производные 4,5,6,7- тетрагидробензоксазола.

**Ключевые слова:**  $\beta$ -циклокетолы, тетрагидробензоксазолы

#### RESEARCH OF THE REACTION OF HETEROCYCLIZATION OF DIETHYL-2-ARYL-6-HYDROXY-6-METHYL-4-OXOCYCLOHEXAN-1,3-DICARBOXYLATES WITH HYDROXYLAMINE HYDROCHLORIDE

A.M.MAHARRAMOV, A.I.ISMIYEV, B.A.RASHIDOV

#### SUMMARY

The article studies the reaction of diethyl-2-aryl-6-hydroxy-6-methyl-4-oxocyclohexan-1,3-dicarboxylates (cycloketoles) with hydroxylamine hydrochloride. It is established that products of heterocyclization – new derivatives of 4, 5, 6, 7 - tetrahydrobenzoxazoles are formed at the presence of equimolecular quality of  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

**Key words:** cycloketoles, tetrahydrobenzoxazoles

*Redaksiyaya daxil oldu: 20.12.2010-cu il.*

*Çapa verildi: 27.05.2011-ci il.*