

UOT 547.594.3

## DİETOKSİKARBONİLƏVƏZLİ TSİKLOHEKSAN SIRASI β-KETOLLARININ YENİ DİEN TÖRƏMƏLƏRİNİN SİNTEZİ

A.İ.İSMİYEV

Bakı Dövlət Universiteti

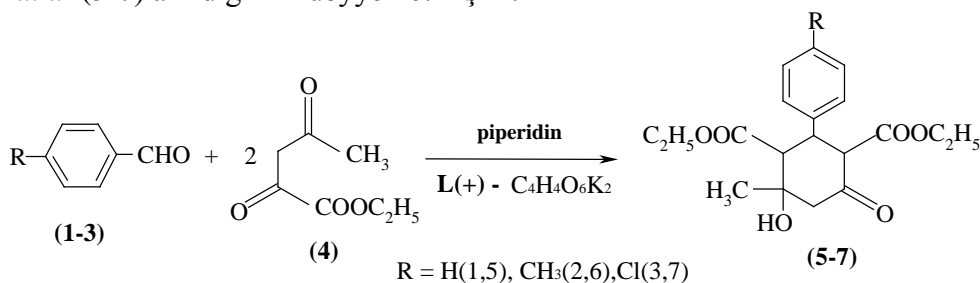
arif\_ismiev@mail.ru

*Dietoksikarboniləvəzli tsikloheksan sırası β- ketollarının diketon kondensləşməsi yolu ilə sintezi zamanı əsasi katalizator kimi piperidinlə bərabər çaxır turşusunun dikalium duzundan istifadə olunduqda məqsədli birləşmələrin çıxımının artdığı göstərilmişdir. Həmin β-ketolların dehidratasiya məhsulu olan müvafiq enonların 4-brom asetofenon hidrazonu ilə reaksiyası tədqiq edilərək müəyyən edilmişdir ki, kondensləşmə alitsikl karbonili üzrə gedir və yeni dien quruluşlu birləşmələr alınır.*

**Açar sözlər:** diketon kondensləşməsi, β-ketollar, hidrazonlar

Dietoksikarboniləvəzli tsikloheksan sırası β- ketolları aromatik aldehidlərin asetosirkə efiri ilə diketon kondensləşməsi reaksiyası ilə alınan, asan əldə olunan polifunksional birləşmələr kimi azotlu nukleofillərlə müxtəlif birləşmələrin, xüsusən də tsikloheksan halqası ilə annelə olunmuş heterotsiklik sistemlərin sintezində istifadə olunurlar [1-4].

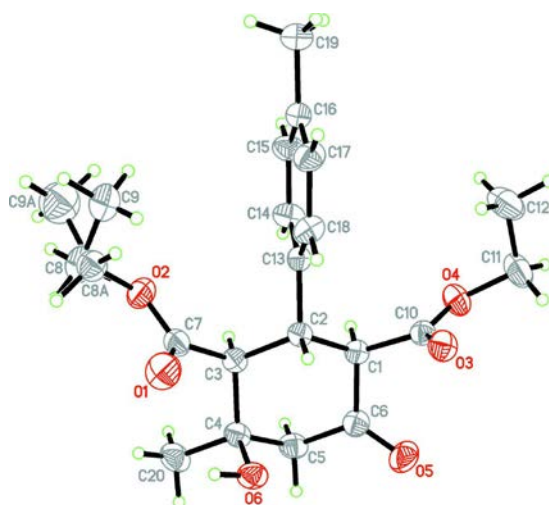
Biz (1-3) aromatik aldehidlərinin asetosirkə efiri (4) ilə diketon kondensləşməsini ənənəvi piperidin katalizatoru ilə yanaşı L(+)- çaxır turşusunun dikalium duzunun ekvimolekulyar miqdarının iştirakında apardıqda, 78-83% faiz çıxımla dietil-4-hidroksi-4-metil-2-aril-6-oksotsikloheksan-1,3-dikarboksilatlar (5-7) alındığını müəyyən etmişik :



(5-7) birləşmələrinin quruluşu İQ, NMR  $^1\text{H}$  və  $^{13}\text{C}$  spektroskopiyası üsulları ilə, (6) birləşməsinin quruluşu habelə rentgen quruluş analizi (RQA) üsulu ilə də müəyyən olunmuşdur [5].

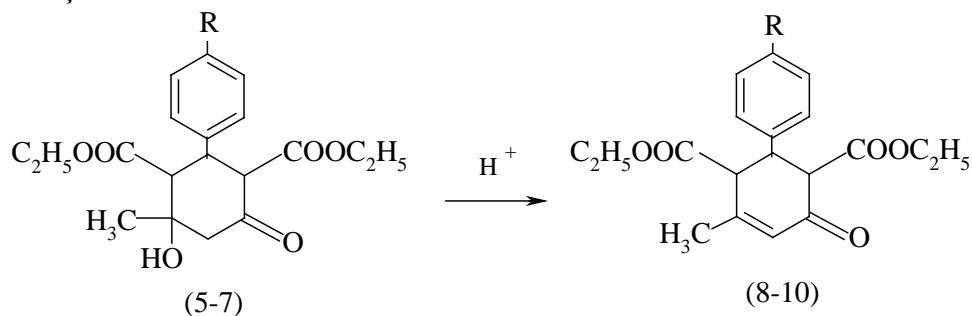
RQA üçün kristal etanoldan tədrici yenidən kristallaşdırma üsulu ilə alınmışdır. Şəkil 1-də (6) birləşməsinin molekulyar quruluşu verilmişdir.

(6) Birləşməsi kristal halda keton formasındadır. Tsikloheksan halqası kürsü konformasiyasındadır. Həcmli əvəzləyicilərin hamısı (iki karboksilat qrupu və benzol halqası) ekvatorial vəziyyətdədir. Müvafiq atomlar üçün bütün rabitə uzunluqları və valent bucaqları adi qiymətlərə malikdirlər və şərh tələb etmir.



Şəkl. 1. Atomların nömrələnmə ardıcılığı nəzərə alınmaqla (6) birləşməsinin molekulyar quruluşu

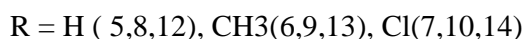
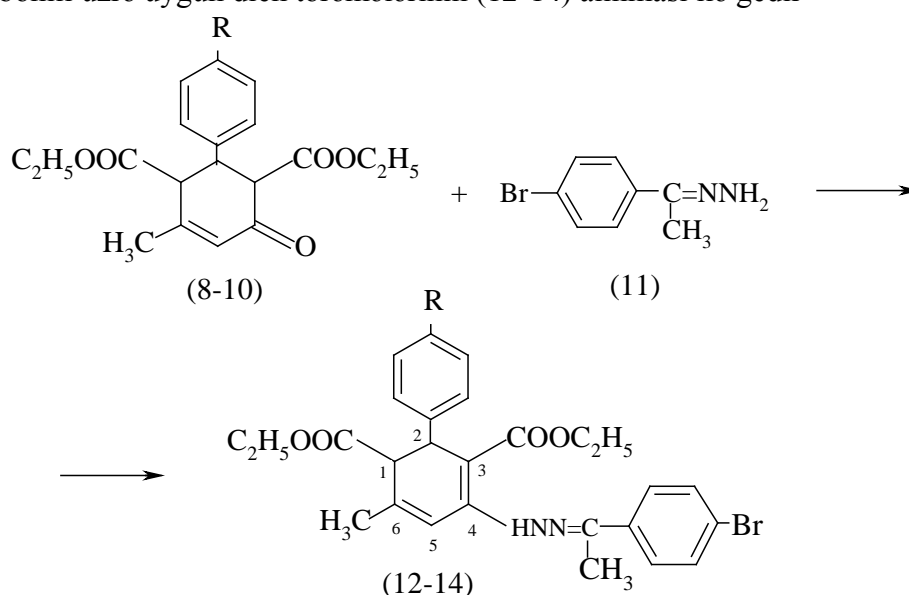
Dietoksiəvəzli tsikloheksan sırası  $\beta$ -ketollarının azotlu nukleofillərlə qarşılıqlı təsiri istiqamətindəki tədqiqatları [6, 7] davam etdirərək etanol mühitində qatı HCl məhlulunun katalitik miqdarının (5-7) ketollarına təsirindən müvafiq dietil-2-aryl-6-metil-4-oksotsikloheks-5-en-1,3-dikarboksilatlar (8-10) sintez edilmişdir



R=H (5,8) CH<sub>3</sub> (6,9) Cl (7,10)

(8-10) birləşmələrinin NMR  $^1\text{H}$  spektrindəki  $\text{COOC}_2\text{H}_5$  fraqmentlərinə aid metil qruplarının siqnalları 1,0 m.h.-də intensivliyi 6 protona uyğun tripletlər, metilen qruplarının siqnalları isə 3,9-4,1 m.h.-də intensivliyi 4 protona uyğun olan multipletlər şəklində müşahidə olunur.  $\text{CH}_3 - \text{C}=\text{CH}$  - fraqmentinin metil qrupu protonlarının siqnalı sinqlet şəklində 2,0 m.h.-də, metin protonunun siqnalı isə 6,1 m.h.-də sinqlet şəklində aşkarlanır.

(8-10) birləşmələrinin tərkibində  $\alpha$ ,  $\beta$ -doymamış keton fraqmentinin olması səbəbindən azotlu nukleofillərlə reaksiya həm  $\text{C}=\text{C}$  rabitəsi, həm də  $\text{C}=\text{O}$  rabitəsi üzrə gedə bilər. Bu birləşmələrin 4-bromasetofenon hidrazonu (11) ilə reaksiyasını tədqiq edərək müəyyən etmişik ki, kondensləşmə alitsikl karbonili üzrə uyğun dien törəmələrinin (12-14) alınması ilə gedir



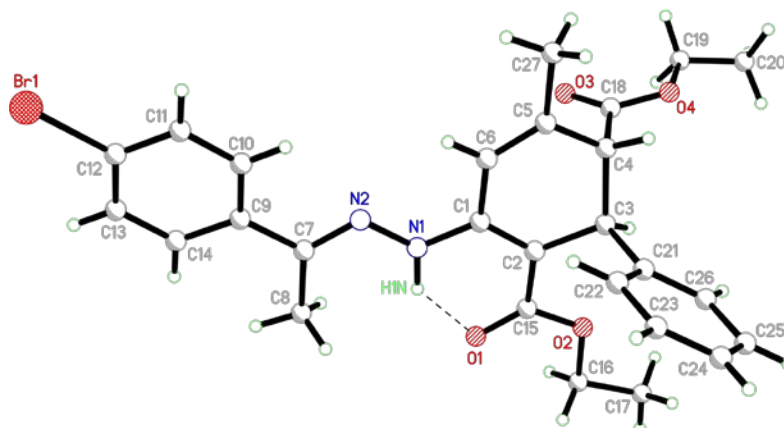
(12-14) birləşmələrinin NMR  $^1\text{H}$  spektrlərində zəif sahədə, 7,6 m.h.-də  $\text{C}=\text{CH}$  protonunun, 11,0 m.h.-də isə NH protonunun siqnalları müşahidə olunur. Bu birləşmələrin  $^{13}\text{C}$  spektrlərində aşkarlanan alitsikl karbonlarının kimyəvi sürüşməsi aşağıdakı cədvəldə verilmişdir

Cədvəl 1

**(12-14) birləşmələrinin alitsikl karbonlarının kimyəvi sürüşməsi**

Karbon atomu	$\text{C}^1$	$\text{C}^2$	$\text{C}^3$	$\text{C}^4$	$\text{C}^5$	$\text{C}^6$
Kimyəvi sürüşmə, m.h.	52	40	97	149	144	142

(12) birləşməsinin quruluşu RQA üsulu ilə də tam təsdiq edilmişdir. Bu birləşmənin kristalları üçün  $a=9.9242(16)$ ,  $b=9.8124(16)$ ,  $c=26.806(4)$ ,  $V, \text{nm}^3$  2.5912(7), fəza qrupu  $\text{P}2(1)/c$ , sinqoniya monoklinikdir.



Şək. 2. Atomların nömrələnmə ardıcılığı nəzərə alınmaqla (12) birləşməsinin molekulyar quruluşu.

### Təcrübi hissə

Sintez olunmuş birləşmələrin İQ spektrləri “Varian3600FT-İR” cihazında KBr həbləri formasında, NMR spektrləri “ Bruker – 300” cihazında 300 və 75 MHz tezliklərdə çəkilmişdir. Rentgen quruluş analizi tədqiqatları “Bruker SMARTAPEX II CCD” difraktometrində yerinə yetirilmişdir. Maddələrin təmizlik dərəcəsi nazik təbəqəli xromatoqrafiya üsulu ilə təyin edilmişdir (elüent – heksan-etilasetat 3:1)

**Dietil-4-hidroksi-4-metil-2-fenil-6-oksotsikloheksan-1,3-dikarboksilatın (5)** alınması

10 ml etanolda 0.3 q L(+)-çaxır turşusu və 0.22 q KOH əlavə edilib otaq temperaturunda qarışdırılır, 1 saatdan sonra reaksiya mühitinə 20 mmol benzaldehyd, 40 mmol asetisirkə efiri və 0.2 ml piperidin əlavə edilir. 48 saatdan sonra çökən kristallar süzülür, etanoldan yenidən kristallaşdırılır, çıxım 83%,  $t_{ar}=157-158^{\circ}C$ .

**Dietil-4-hidroksi-4-metil-2-(4-metilfenil)-6-oksotsikloheksan-1,3-dikarboksilat(6)**, çıxım 78%,  $t_{ar}=139^{\circ}C$ .

**Dietil-4-hidroksi-4-metil-2-(4-xlorfenil)-6-oksotsikloheksan-1,3-dikarboksilat (7)**, çıxım 82%,  $t_{ar}=161^{\circ}C$

**Dietil-2-aril-6-metil-4-oksotsikloheks-5-en-1,3-dikarboksilatlar (8-10)** [ 8 ] –də verilmiş metodika üzrə analogi qaydada sintez edilmişdir.

**Dietil-4(2-(1-(4-bromfenil)etiliden)hidrazinil)-6-metil-2-fenilsikloheksan-1,3-dikarboksilatın (12)** alınması

10 ml etanolda 10 mmol (8) birləşməsi həll edildikdən sonra üzərində 10 mmol (11) hidrazonu, sonra isə 1 damcı 37%-li HCl məhlulu əlavə edilir, reaksiya qarışığı  $50-55^{\circ}C$  temperaturda 3 saat qarışdırıldıqdan sonra soyudulduqda çökən kristallar süzülür, 1:2 nisbətində hazırlanmış DMFA- spirt məhlulundan yenidən kristallaşdırılır, çıxım 65%,  $t_{ar}= 151^{\circ}C$ .

**Dietil-4(2-(1-(4-bromfenil)etiliden)hidrazinil)-6-metil-2-(4-metilfenil-tsikloheksan-1,3-dikarboksilat (13), çıxım 62%,  $t_{ar}$  139<sup>0</sup>C və Dietil-4(2-(1-(4-bromfenil)etiliden)hidrazinil)-6-metil-2-(4-xlorfenil-tsikloheksan-1,3-dikarboksilat (14), çıxım 71%,  $t_{ar}$  154<sup>0</sup>C birləşmələri analoji üsulla alınır.**

#### ƏDƏBİYYAT

1. Кривенько А.П., Голиков А.Г., Григорьев А.В., Сорокин В.В. Внутримолекулярная водородная связь в ряду замещенных циклогексанононов и их азотсодержащих производных // Журнал органической химии, 2000, т.36, в. 8, с.1152-1155.
2. Гейн В.Л., Гейн Н.В., Потемкин К.Д., Кривенько А.П. Взаимодействие диметил и дитрет-бутил-2-арил-4-гидрокси-4-метил-6-оксоциклогексан-1,3-дикарбоксилатов с бинуклеофильными реагентами // Журнал общей химии, 2004, т.74, в.10, с.1687-1691.
3. Гейн В.Л., Носова Н.В., Потемкин К.Д., Алиев З.Г., Кривенько А.П. Синтез, строение и взаимодействие с нуклеофильными реагентами диизопропил-2-*R*-6-гидрокси-6-метил-4-оксоциклогексан-1,3-дикарбоксилатов // Журнал органической химии, 2005, т. 41, в. 7, с.1039-1045.
4. Субботин В.Е., Сорокин В.В., Голиков А.Г., Кривенько А.П. Синтез и строение ацетилзамещенных циклогексанонкарбоксилатов // Журнал органической химии, 2010, т. 46, в. 4, с.601-603.
5. İsmiyev A.İ., Gadirova N.A., Najiyeva K.E., Askerov R.K., Potekhin K.A. (1*R*\*,2*R*\*,3*S*\*,4*R*\*)-Diethyl 4-Hydroxy-4-Methyl-2-(4-Methylphenyl)-6-Oxocyclohexane-1,3-Dicarboxylate // Acta Cryst, 2013, E69, p.734
6. Məhərrəmov A.M., İsmiyev A.İ., Rəşidov B.A. Dietil-2-aryl-4-hidroksi-4-metil-6-oksotsikloheksan-1,3-dikarboksilatların hidroksilamin hidroxloridlə heterotsiklləşmə reaksiyalarının tədqiqi // Bakı Universitetinin Xəbərləri, təbiət elmləri seriyası, 2011, №1, s.35-37
7. İsmiyev A.İ., Maharramov A.M., Aliyeva R.A., Askerov R.K., Mahmudov K.T. et al. Syntheses and Some Features of Five New Cyclohexane-1,3-Dicarboxylates with Multiple Stereogenic Centers // Journal of Molecular Structure, 2013, 1032, p.83-87.
8. İsmiyev A.İ., Rəşidov B.A., M.Ə.Allahverdiyev // Azərbaycan kimya jurnalı, 2007, № 3, s. 115-118.

#### СИНТЕЗ НОВЫХ ДИЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИЭТОКСИКАРБОНИЛЗАМЕЩЕННЫХ $\beta$ - КЕТОЛОВ ЦИКЛОГЕКСАНОВОГО РЯДА

А.И.ИСМИЕВ

#### РЕЗЮМЕ

Выявлено увеличение выходов целевых продуктов при использовании в качестве основного катализатора наряду с пиперидином двойной калиевой соли L(+) винной кислоты при синтезе диэтоксикарбонилзамещенных  $\beta$ -кетолов. Изучено взаимодействие продукта дегидратации этих  $\beta$ -кетолов с гидразоном 4- бромацетофенона и установлено, что конденсация происходит по карбонильной группе алицикла с образованием новых диеновых соединений.

**Ключевые слова:** дикетонная конденсация,  $\beta$ -кетолы, гидразоны

**THE SYNTHESIS OF NEW DERIVATIVES OF DIETOXYCARBONYL  
SUBSTITUTED  $\beta$ -KETOLS OF CYCLOHEXANE SERIES**

**A.I.ISMIYEV**

**SUMMARY**

During the synthesis of diethoxycarbonyl substituted  $\beta$ -ketols of cyclohexane series by diketone condensation, dipotassium salt of tartaric acid was also used as a base catalyst alongside with piperidine. It was shown that the yield of target compound increased. The exploration of the reaction of enones which are the dehydration products of these  $\beta$ -ketols with 4-bromine acetophenone hydrazone revealed that the condensation occurred through carbonyl alkylation and formed new dien-structured compounds.

**Key words:** diketone condensation,  $\beta$ -ketols, hydrazones

*Redaksiyaya daxil oldu: 06.09.2013-cü il.*

*Çapa imzalandı: 29.10.2013-cü il.*