

УДК 547.626.

**ГИДРАЗОН ИЗАТИНА В РЕАКЦИЯХ
С ДИЭТИЛЦИКЛОГЕКСАНОН И
ЦИКЛОГЕКСЕНОН ДИ-КАРБОКСИЛАТАМИ**

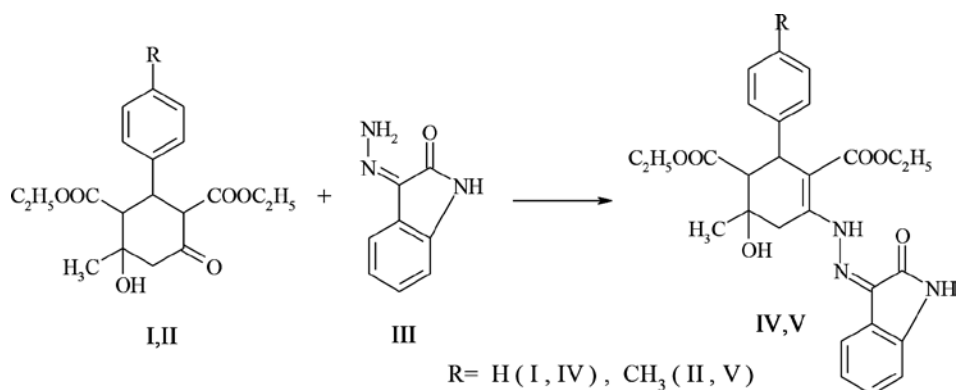
А.И.ИСМИЕВ, Н.А.КАДЫРОВА, А.М.МАГЕРРАМОВ
Бакинский Государственный Университет
arif_ismiev@mail.ru

Исследованы реакции диэтил-2-арил-6-гидрокси-6-метил-4-оксо- циклогексан-1,3-дикарбоксилатов и продуктов их дегидратации - диэтил 5-метил-3-оксо-1,2,3,6-тетрагидро-[4'-R-1,1'-дифенил]-2,6-дикарбоксилатов с гидразоном изатина. Установлено, что в обеих, реакциях реализуется конденсация по карбонильной группе алицикла с образованием диалкоксихарбонил замещенных енаминов циклогексанового и циклогексенового рядов, соответственно.

Ключевые слова: β-циклогексанкетол, циклогексенон диэтилдикарбоксилат, гидразон, енамин

Диэтил-2-арил-6-гидрокси-6-метил-4-оксо-циклогексан-1,3-дикарбоксилаты (β-кетолы) за счет благоприятного расположения карбонильных групп предоставляют богатые синтетические возможности для конструирования на их основе широкого круга алициклических и циклических производных с различным типом гетероатомов [1-7]. Продукты дегидратации этих β-кетолов наряду с полифункциональностью имеют в своем составе непредельный кетонный фрагмент, который является потенциальным реакционным центром в реакциях с нуклеофильными реагентами различной природы.

Принимая во внимание вышеизложенное, а также с целью поиска новых путей функционализации в ряду диалкоксихарбонил замещенных β-кетолов циклогексанового ряда, мы исследовали взаимодействие эквимолекулярных количеств диэтил-2-арил-6-гидрокси-6-метил-4-оксо-циклогексан-1,3-дикарбоксилатов (I, II) с гидразоном изатина (III) и выделены продукты диэтил-3-гидрокси-3-метил-5-(2-(2-оксоиндолин-3-илиден) гидразинил)-1,2,3,4-тетрагидро-[4'-R-1,1'-бифенил]-2,6-дикарбоксилаты (IV, V) выходом 83-87 %:



Строение соединений (IV, V) подтверждается данными ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии (рис.1 и рис. 2).

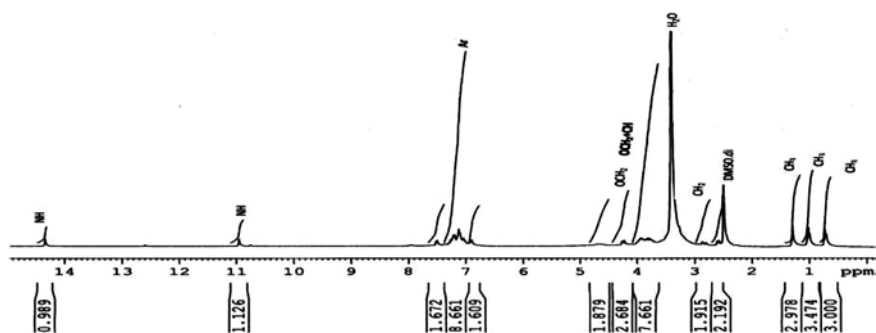


Рис. 1. Спектр ЯМР ¹H соединения (IV)

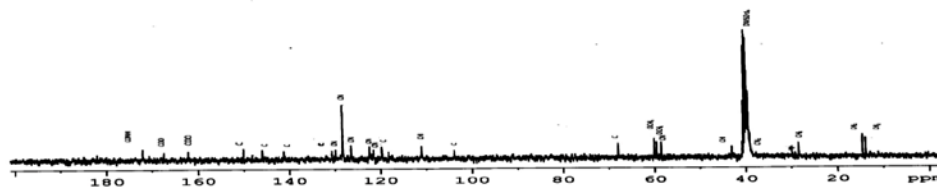


Рис. 2. Спектр ЯМР ¹³C соединения (IV)

Исследовано также взаимодействие молекулярных количеств диэтил 5-метил-3-оксо-1,2,3,6-тетрагидро-[4'-R-1,1'-дифенил]-2,6-дикарбоксилатов (VI, VII) с соединениями с первичными алифатическими и ароматическими аминами, но во всех случаях образовывались осмоленные продукты. Но в случае использования в качестве аминного нуклеофила гидразоном изатина (III) с выходом 69-72% были выделены диэтил-3-метил-5-(2-(2-оксоиндолин-3-илиден)гидразинил)-1,2-дигидро [4'-R -1,1'-дифенил]-2,6-дикарбоксилаты (VIII, IX) :

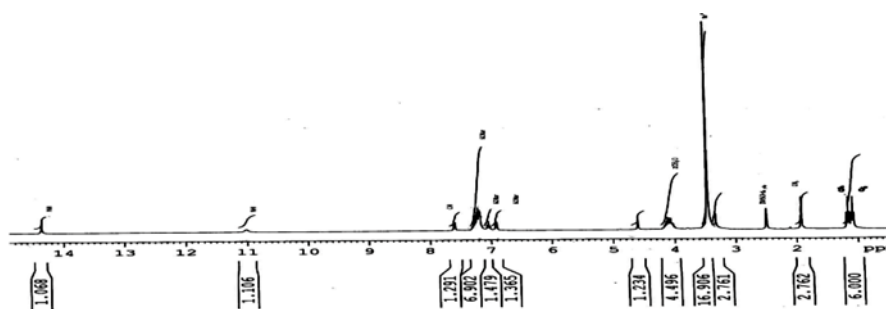
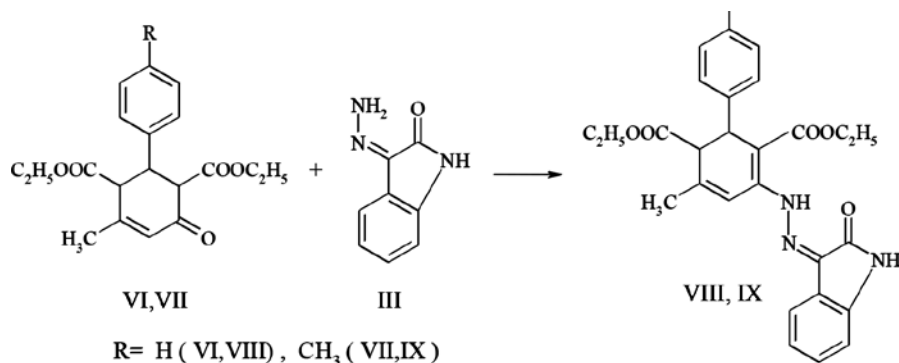


Рис.3. Спектры ЯМР ^1H соединения (VIII)

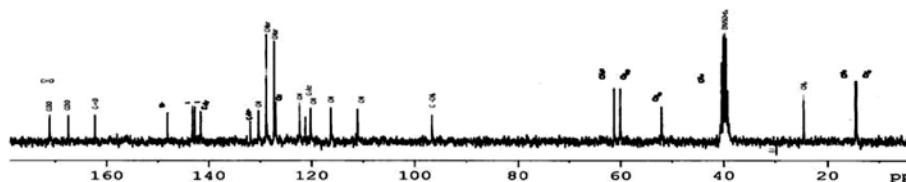


Рис.4. Спектры ЯМР ^{13}C соединения (VIII).

Строение соединений (IV, V) подтверждается данными ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии (рис.3 и рис. 4).

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на приборах Bruker FT NMR спектрометр AVANCE 300 (300 и 75 МГц для ядер ^1H и ^{13}C , соответственно). Растворитель для всех ЯМР спектров – ДМСО- d_6 , внутренний стандарт – ТМС. Температуры плавления определены на столике Кофлера и не исправлены. Контроль, за чистотой полученных соединений осуществлялся с помощью ТСХ на пластинах Silufol UV-254, элюент – ацетон–гексан, 1:1, проявитель – пары йода, УФ детектор.

Общая методика

К суспензии 0,01 моль гидразона изатина (III) в 15 мл эта-нола добавляют 0,01 моль соединений (I, II, IV, V), перемешивают при температуре 60 °С в течение 4 часов (ход реакции контролируют на пластинках ТСХ). При комнатной температуре фильтруют выпавшие продукты реакции, перекристаллизовывают из этанола, получают

Диэтил-3-гидрокси-3-метил-5-(2-(2-оксоиндолин-3-илиден) гидразинил)-1,2,3,4-тетрагидро-[4'-R-1,1'-бифенил]-2,6-дикарбок-силат (IV), выход 0,405 г (83%), светло - желтый порошок, т.пл. 247 °С

Спектр ЯМР ¹H (300 МГц), δ, м. д.: 0,75 (3H, т, CH₃), 1,0 (3H, т, CH₃), 1,25 (3H, с, CH₃), 2,56 (1H, д, CH), 2,85 (2H, д, CH₂), 3,75 (2H, м, O-CH₂), 3,90 (1H, д, CH), 4,2 (2H, м, O-CH₂), 4,8 (1H, уш.с., OH), 7,29-7,90 (9H, м, CH, аром), 10,9 (1H, с. NH), 14,37 (1H, с, CONH)

Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц), δ, м.д.: 14, 15, 28, 39, 43, 58, 60, 61, 69, 104, 112, 118, 120, 122, 127, 128, 130, 131, 141, 146, 150, 162, 167, 172

Диэтил-3-гидрокси-3-метил-5-(2-(2-оксоиндолин-3-илиден) гидразинил)-1,2,3,4-тетрагидро-[4'-метил-1,1'-бифенил]-2,6-дикар-боксилат (V), выход 0,454 г (87%), светло - желтый порошок, т.пл. 235 °С

Спектр ЯМР ¹H (300 МГц), δ, м. д.: 0,75 (3H, т, CH₃), 1,0 (3H, т, CH₃), 1,25 (3H, с, CH₃), 2,2 (3H, с. CH₃), 2,56 (1H, д, CH), 2,85 (2H, д, CH₂), 3,75 (2H, м, O-CH₂), 3,90 (1H, д, CH), 4,2 (2H, м, O-CH₂), 4,8 (1H, уш.с., OH), 7,29-7,90 (9H, м, CH, аром), 10,9 (1H, с. NH), 14,37 (1H, с, CONH)

Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц), δ, м.д.: 14, 15, 22, 28, 39, 43, 58, 60, 61, 69, 104, 112, 118, 120, 122, 128, 130, 131, 136, 141, 146, 150, 162, 167, 172

Диэтил-3-метил-5-(2-(2-оксоиндолин-3-илиден) гидразинил)-1,2-дигидро-[1,1'-дифенил]-2,6-дикарбоксилат (VIII), выход 0,324 г (69%), светло желтый порошок, т.пл. 227 °С

Спектр ЯМР ¹H (300 МГц), δ, м. д.: 1,2 (6H, т, CH₃), 1,9 (3H, с, CH₃), 3,4 (1H, д, CH), 4,2 (4H, м, O-CH₂), 4,6 (1H, с, CH), 6,9-7,40 (9H, м, CH, аром), 7,6 (1H, с, =CH), 11,0 (1H, уш.с. NH), 14,57 (1H, уш. с, CONH)

Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц), δ, м. д.: 15, 16, 25, 40, 52, 60, 61, 97, 112, 116, 120, 121, 122, 126, 127, 128, 130, 141, 143, 144, 148, 162, 168, 171

Диэтил-3-метил-5-(2-(2-оксоиндолин-3-илиден) гидразинил)-1,2-дигидро-[4'-метил-1,1'-дифенил]-2,6-дикарбоксилат (IX), выход 0,363 г (72%), светло желтый порошок, т.пл. 216 °С

Спектр ЯМР ¹H (300 МГц), δ, м. д.: 1,2 (6H, т, CH₃), 1,9 (3H, с, CH₃), 2,2 (3H, с, CH₃), 3,4 (1H, д, CH), 4,2 (4H, м, O-CH₂), 4,6 (1H, с, CH), 6,9-7,40 (8H, м, CH, аром), 7,6 (1H, с, =CH), 11,0 (1H, уш.с. NH), 14,57 (1H, уш. с, CONH)

Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц), δ, м.д.: 14, 15, 22, 28, 39, 43, 58, 60, 61, 69, 104, 112, 118, 120, 122, 128, 130, 131, 136, 141, 146, 150, 162, 167, 172.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кривенько А.П., Сорокин В.В. Замещенные циклогексанолны. Саратов: Саратов. ун-т, 1999, с. 56.

2. Krivenko A.P., Kozlova E.A., Grigorev A.V. et al. Regioselective ethanolamination and ketalization of 3-Ph-2,4-diacetyl (diethoxycarbonyl)-5-hydroxy-5-methylcyclohexanones. *Molecules* – 2003, v. 8, No2, p. 251
3. Maharramov A.M., İsmiyev A.İ., Rəşidov B.A., et al. Rac-Diethyl 9-hydroxy-9-methyl-7-phenyl-1,4-diazaspiro[4.5]decane-6,8-dicarboxylate // *Acta Crystallographica Section E* 2011, E67, p.o291
4. Məhərrəmov A.M., İsmiyev A.İ., Rəşidov B.A. Dietil-2-aril-4-hidroksi-4-metil-6-oksotsikloheksan-1,3-dikarboksilatların hidrosilamin hidroxloridlə heterotsiklləşmə reaksiyalarının tədqiqi. *Bakı Universitetinin xəbərləri, təbiət elmləri seriyası* 2011, № 1, s.35
5. Məhərrəmov A.M., İsmiyev A.İ., Rəşidov B.A. β- Tsikloketol oksimlərinin yeni çevrilməsi. *Bakı Universitetinin xəbərləri, təbiət elmləri seriyası* 2011, № 4, s.22
6. Potekhin K.A., Askerov R.K., Həjiyeva K.E., Gadirova N.A., Nazarov S.I., Ras-1-[6-hidroxy-4(4-metoksifenil)-3,6-dimetil-4,5,6,7-tetrahydro-2H-indazol-5-il]etanone. *Acta Cryst.* 2013, v E69, p o 243
7. İsmiyev A.İ., Maharramov A.M., Aliyeva R.A. et al. Syntheses and some features of five new cyclohexane-1,3-dicarboxylates with multiple stereogenic centers. *Journal of Molecular Structure.* 2013, No 1032, p.83

İZATİN HİDRAZONUNUN DİETİLTŞİKLOHEKSANON VƏ TSİKLOHEKSENON İLƏ REAKSİYALARI

A.İ.İSMİYEV, N.A.QƏDİROVA, A.M.MƏHƏRRƏMOV

XÜLASƏ

Dietil-2-aril-6-hidroksi-6-metil-4-okso-tsikloheksan-1,3-dikarboksilatların və onların dehidratasiya məhsulları olan- dietil -5-metil-3-okso-1,2,3,6-tetrahydro-[4'-R-1,1'-difenil]-2,6-dikarboksilatların izatin hidrazonu ilə reaksiyaları tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, hər iki reaksiyada kondensləşmə altsiklin karbonil qrupu üzrə müvafiq dialkoksikarbonil-əvəzli tsikloheksan və tsikloheksen sırası enaminlərin alınması ilə gedir.

Açar sözlər: β-tsikloheksan ketol, tsikloheksenon dietildikarboksilat, hidrazon, enamin.

THE REACTIONS OF İSATİN HYDRAZONE WITH DIETHYLCYCLOHEXANONE AND CYCLOHEXENONE

A.İ.İSMİYEV, N.A.GADİROVA, A.M.MAHARRAMOV

SUMMARY

The reactions of diethyl 2-aryl-6-hydroxy-6-methyl-4-oxo-cyclohexane-1,3-dicarboxylates and their dehydration products - diethyl 5-methyl-3-oxo-1,2,3,6-tetrahydro - [4'-R-1,1'-biphenyl] - 2,6-dicarboxylates with isatin hydrazone have been investigated. It is found out that both condensation reactions are realized by the carbonyl group of alicyclic through the formation of dialkoxycarbonyl substituted enamines, cyclohexane and cyclohexene series respectively.

Keywords: β-cyclohexane ketol, cyclohexenone, diethyldicarboxylate, hydrazone, enamine.

Поступила в редакцию: 05.11.2014 г.

Подписано к печати: 22.01.2015 г.