

**6- XLOR-2-METİL - ƏVƏZLİ BİTSİKLO [2.2.1]-HEPTAN  
KARBON TURŞUSU XLORANHİDRİDİNİN MÜXTƏLİF  
NUKLEOFİL MÜHİTDƏ REAKSİYASI HAQQINDA****A.M.MƏHƏRRƏMOV<sup>1</sup>, M.Ə.RÜSTƏMOV<sup>2</sup>, R.F.NƏBİYEV<sup>2</sup>***1- Bakı Dövlət Universiteti**2- Azərbaycan Tibb Universiteti*

*Məqalədə, 6-xlor-bitsiklo[2.2.1]heptan karbon turşusu xloranhidridinin neytral (MeNO<sub>2</sub>), benzol və anizol mühitində AlCl<sub>3</sub> iştirakı ilə reaksiyası tədqiq edilərək, müəyyən edilmişdir ki, xloranhidrid neytral mühitdə dekarbonilləşərək, ancaq yüksək çıxımla dixlor əvəzli bitsiklo[2.2.1]-heptan, az nukleofil mühitdə (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)molekularası və molekul daxili atsilləşmə və alkilləşmə məhsulları, daha nukleofil (anizol) mühitində isə yalnız molekularası atsilləşmə məhsulu alınır.*

*Benzol və anizol mühitində bir mol xloranhidridə iki mol benzolun və anizolun birləşmə məhsullarının alınması da öyrənilmişdir.*

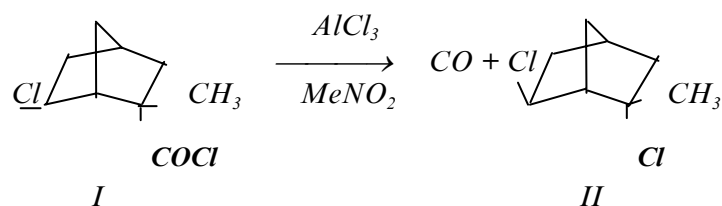
Karbon turşuları xloranhidridlərinin reaksiyalarının getmə istiqaməti xloranhidrid molekulunun quruluşundan, molekuldakı əvəzçilərin mövqeyindən, təbiətindən və mühitin nukleofilliyindən asılıdır.

Ədəbiyyatdan [1-3] məlumdur ki, molekulunda xlor-karbonil qrupuna nisbətən  $\alpha$ -vəziyyətdə metil qrupu saxlayan tsikloheksan-karbon turşusunun xloranhidridi AlCl<sub>3</sub> katalizatorunun təsiri ilə dekarbonilləşir. Müxtəlif funksional əvəzli alifatik karbon turşuları xloranhidridlərinin dekarbonilləşməsi haqqında məlumat ədəbiyyatda [4-7] öz əksini tapmışdır.

Bu istiqamətdə bitsiklik karbon turşuları xloranhidridlərinin reaksiyaları haqqında ədəbiyyatda məlumat yoxdur.

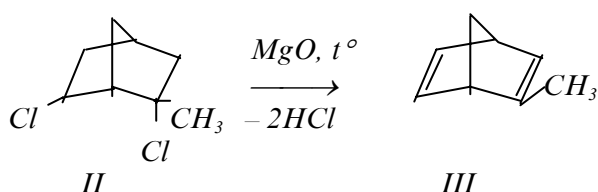
Xloranhidrid molekulunda elektromənfi xlor- atomunun və elektrodonor metil qrupunun reaksiyasının getmə istiqamətinə təsirini öyrənmək məqsədi üçün tədqiqat obyektini kimi 6-xlor-bitsiklo [2.2.1]-heptan-2-metil-2-endo-karbon turşusunun xloranhidridi (I) seçilmişdir.

6-xlor-bitsiklo [2.2.1]-heptan-2-metil-2-endo-karbon turşusunun xloranhidridi (I) -15 ÷ -20°C nitrometan mühitində AlCl<sub>3</sub> təsiri ilə dekarbonilləşir və reaksiya nəticəsində yüksək çıxımla dixlor-əvəzli birləşmə (II) alınır.

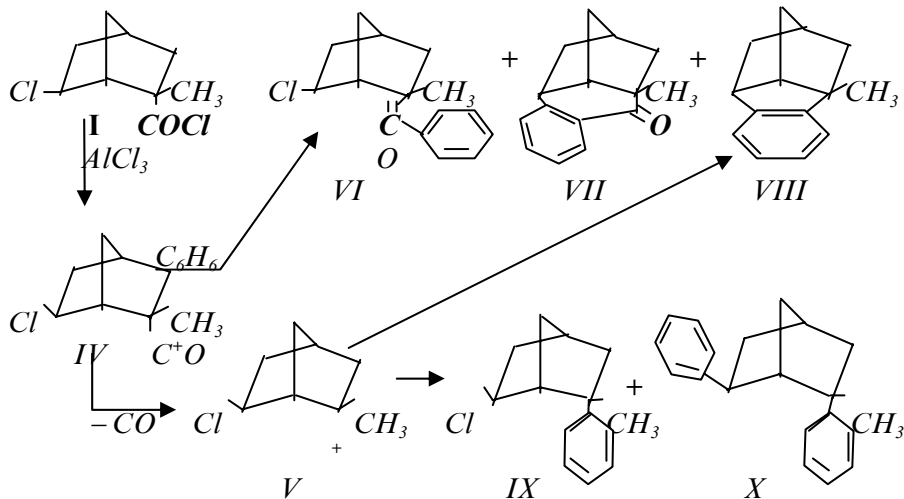


### 6-ekzo-xlor-2-ekzo-metil-2-endo-xlor-bitsiklo [2.2.1]-heptan (II)

Reaksiya zamanı xloranhidridin dekarbonilləşməsi nəticəsində alınan alkilkationa  $\text{Cl}^-$  birləşməsi ilə alınır. Göründüyü kimi, proses zamanı alınan alkilkation deprotonlaşmadan öncə mühitdə olan aktiv  $\text{Cl}^-$  birləşdirməklə stabilləşir. Maddənin (II) maqnezium oksidi üzərində qızdırmaqla dehidroxlorlaşması nəticəsində dien birləşməsi (III) alınır.



Aromatik karbohidrogenlə ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) reaksiya daha mürəkkəb gədir. Xloranhidridin (I) benzolla reaksiyasından molekularası və molekul daxili atsilləşmə və alkilləşmə məhsulları alınır.

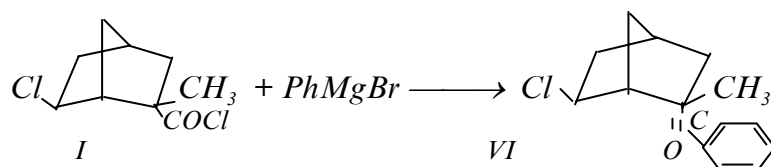


Reaksiya sxemindən göründüyü kimi, xloranhidridin (I)  $\text{AlCl}_3$  təsiri ilə dekarbonilləşməsi nəticəsində proses hər iki kationun-

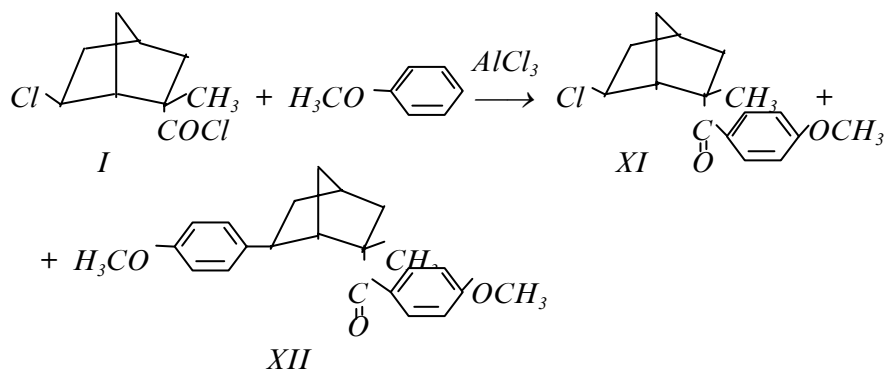
karbokation-atsilin (IV) və karbokationalkilin (V) alınması və iştirakı ilə gedir. Nəticədə atsilləşmə (VI, VII) və alkilləşmə məhsullardan ibarət mürəkkəb maddələr qarışığı alınır. Molekullararası atsilləşmə (VI) və alkilləşmə (IX, X) məhsullarından əlavə molekul daxili atsilləşmə (VII) və alkilləşmə məhsulları da (VIII) alınır. Benzolun 2-fenil-2-metil-6-xlor-bitsiklo [2.2.1]-heptan (IX) molekulunda olan xlor atomu hesabına alkilləşməsi nəticəsində 2.6-difenil-2-metil-bitsiklo [2.2.1]-heptan birləşməsi (X) alınır.

Keton (VI), qarşılıqlı sintez əsasında 6-xlor-bitsiklo [2.2.1]-heptan-2-ekzo-metil-2-endo-karbon turşusu xloranhidridinin (I)  $PhMgBr$  reaksiyası nəticəsində yüksək çıxımla alınır.

Hər iki üsulla alınan ketonun fiziki-kimyəvi xassələri, İQ spektrləri eynidir.



Daha nukleofil mühitdə (anizol) xloranhidrid (I) dekarbonilləşmir, ancaq molekullararası asilləşmə məhsulu (XI) alınır.



Reaksiya sxemindən görüldüyü kimi, reaksiya nəticəsində bir xloranhidrid molekulunun iki anizol molekuluna birləşmə məhsulu da (XII) alınır.

#### Təcrübi hissə

##### 6-xlor-bitsiklo [2.2.1]-heptan-2-metil-2-endo-karbon turşusu xloranhidridinin (I) nitrometanda dekarbonilləşməsi

$-30^{\circ}C$  soyudulmuş 70 ml nitrometanı qarışdırmaqla üzərinə 6.65 q (0.05 mol)  $AlCl_3$  əlavə edilir, sonra  $-20^{\circ}C$  temperaturda 20.7 q (0.1 mol) xloranhidrid (I) verilir. Reaksiya kütləsi  $-10^{\circ}C$  CO qazının ayrılması dayanana qədər qarışdırılır. Ayrılan qazın ümumi həcmi 2.05 l, qazın XL- 4 xromatografik analizi, onun tər-

kibində 87% CO olduğunu göstərdi. Qazın ayrılması dayandıqdan sonra, reaksiya kütləsi HCl turşulaşdırılmış buzlu su ilə parçalanır. Üzvi hissə sudan ayrılır, 3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> məhlulu və iki dəfə su ilə yuyulur, su hissə efirlə ekstraksiya edilir və üzvi hissə ilə qarışdırılır, MgSO<sub>4</sub> üzərində susuzlaşdırılır. Həllədiçi qovulduqdan sonra, qalıq vakuumda qovulur. Qovulduqdan sonra iki fraksiya alındı: 1) qaynama temperaturu 40-90°C/3 mm.c.st., 13.8 q; 2) qaynama temperaturu 90-130°C/3 mm.c.st 5.62 q.

Birinci fraksiya təkrar qovulduqdan sonra 12.7 q (68%) şəffaf maye halında 2.6-dixlor-2-metil-bitsiklo [2.2.1]-heptan (II) alındı. Qaynama temperaturu 97-98°C/3 mm.c.st.,  $n_D^{20}$  1.4760,  $d_4^{20}$  1.1427; tapılıb MR<sub>D</sub> 44.222, hesablanıb MR<sub>D</sub> 44.482. İQ spektr ( $\nu, \text{sm}^{-1}$ ): 760, 560, 550. İkinci fraksiya tədqiq edilmədi. Bu fraksiya reaksiya zamanı alınan karbokationun molekullararası atsiləşmə və alkilləşmə məhsullarından ibarət olduğu ehtimal olunur.

#### **2.6-dixlor-2-metil-bitsiklo [2.2.1]-heptanın (II) dehidroxlorlaşması.**

Dehidroxlorlaşma, effektivliyi 20 n.b.(nəzəri boşqab) olan Klayzen kolbasında aparıldı. Bunun üçün 10q közərdilmiş maqnezium oksid kolbada yerləşdirilir, kolbanı qızdırmaqla 17.9q (0.1 mol) 2.6-dixlor-2-metil-bitsiklo [2.2.1]-heptan (II) kolbaya damla-damla verilir, eyni zamanda alınan 2-metil-bitsiklo [2.2.1]-2.5-heptadien (III) qovulur. Alınan 9.1q (86%) 2-metil-bitsiklo [2.2.1]-2.5-heptadien (III) aşağıdakı sabitlərə malik olmuşdur: qaynama temperaturu 109-111/atm.,  $n_D^{20}$  1.4690,  $d_4^{20}$  0.8796. Tapılıb MR<sub>D</sub> 33.562, hesablanıb MR<sub>D</sub> 33.810. İQ spektr ( $\nu, \text{sm}^{-1}$ ): 1565, 920, 880. NMR ( $\delta, \text{m.h.}$ ): 1.3-3.2 m (4H, 2CH, CH<sub>2</sub>), 1.65 s (3H, CH<sub>3</sub>), 6.66 m (3H, HC=CH, HC=).

#### **6-xlor-bitsiklo [2.2.1]-heptan-2-metil-2-endo-karbon turşusu xloranhidridinin (I) benzolla reaksiyası.**

8-10°C soyudulmuş 80 ml benzola qarışdırmaqla 33.37q (0.25 mol) AlCl<sub>3</sub>, sonra damla-damla 42.63q (0.25 mol) 6-xlor-bitsiklo [2.2.1]-heptan-2-metil-2-endo-karbon turşusunun xloranhidridi (I) əlavə edilir. CO qazının (3.7l) ayrılması dayandıqdan sonra, reaksiya kütləsi HCl turşulaşdırılmış buzlu su ilə parçalanır. Üzvi hissə iki dəfə su ilə yuyulur. Su hissə efirlə ekstraksiya edilir, ekstrakt izvi hissə ilə birləşdirilir və MgSO<sub>4</sub> üzərində susuzlaşdırılır. Həllədiçi qovulduqdan sonra, qalıq vakuumda qovulur. Alındı:

a) 5.52 q (12%) maddə (VIII); qaynama temperaturu 114-116° C/3 mm.c.st.,  $n_D^{20}$  1.5390,  $d_4^{20}$  1.0214. Tapılıb MR<sub>D</sub> 56.418; hesablanıb 56.651. Tapılıb% :C 91.304, H 8.695. C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>. Hesablanıb% : C 91.512, H 8.476. İQ spektr ( $\nu, \text{sm}^{-1}$ ): 1590, 1570, 760, 735. NMR spektri ( $\delta, \text{m.h.}$ ): 1.2÷ 2.3 m (9H, 3CH, 3CH<sub>2</sub>), 1.35 s (3H, CH<sub>3</sub>), 6.90 s (4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

b) 10.2 q (18.5%) 6-xlor-2-fenil-2-metil-bitsiklo [2.2.1]-heptan (IX); qaynama temperaturu 136-138°C /3 mm.c.st.,  $n_D^{20}$  1.5596;

$d_4^{20}$  1.1226. Tapılıb  $MR_D$  63.46; hesablanıb  $MR_D$  63.72. İQ spektr ( $\nu$ ,  $sm^{-1}$ ): 1600, 1510, 770, 750, 695. NMR spektri ( $\delta$ , m.h.): 1.25 s (3H,  $CH_3$ ), 1.6-2.75 m (9H, 3CH, 3 $CH_2$ ), 7.30 m ( $C_6H_5$ ).

c) 6.879 q (10.5%) 6-fenil-2-fenil-2-metil-bitsiklo [2.2.1]-heptan (X). Qaynama temperaturu 159-161°C /7 mm.c.st,  $n_D^{20}$  1.5480,  $d_4^{20}$  1.0029. İQ spektr ( $\nu$ ,  $sm^{-1}$ ) 1600, 1550, 1480, 750, 720. NMR spektri ( $\delta$ , m.h.): 1.30 m (3H,  $CH_3$ ), 1.75-2.55 m (9H, 3CH, 3 $CH_2$ ), 7.20 m (10, 2 $C_6H_5$ ).

ç) 5.19 q (9.8%) keton (VII). Qovulduqdan sonra kristallaşdı. Təkrar kristallaşdıqdan (n.heksan) sonra ərimə temperaturu 64-65°C oldu 2.4-dinitrofenilhidrazon: ərimə temperaturu 174-175°C (EtOH). İQ spektr ( $\nu$ ,  $sm^{-1}$ ): 1690 (C=O), 1600, 1510, 1480, 770, 730. NMR spektri ( $\delta$ , m.h.): 1.25 s (3H,  $CH_3$ ), 1.4-2.6 m (9H, 3CH, 3 $CH_2$ ), 7.1 m ( $C_6H_4$ ).

d) 13.05 q (21%) fenil-(6-xlor-2-metil-bitsiklo [2.2.1]-heptil)-keton (VI). Qovulduqdan sonra kristallaşdı. Yenidən n.heksanda kristallaşdırıldı. Ərimə temperaturu 117-119°C, 2.4-dinitrofenilhidrazon: ərimə temperaturu 173-175°C (EtOH). İQ spektr ( $\nu$ ,  $sm^{-1}$ ): 1670 (C=O), 1600, 1500, 1475, 770, 750, 650. NMR spektri ( $\delta$ , m.h.): 1.30 s (3H,  $CH_3$ ), 1.45-2.8 m (8H, 2CH, 3 $CH_2$ ), 3.90 m (1H, HCCl), 7.23 m (5H,  $C_6H_5$ ).

Keton (VI), qarşılıqlı sintez əsasında 6-xlor-bitsiklo [2.2.1]-heptan-2-metil-2-endo-karbon turşusu xloranhidridinin (I) fenilmaqnezium bromid ilə reaksiyasından alınmışdır. Hər iki üsulla alınan ketonun fiziki-kimyəvi xassələri eyni olmuşdur.

e) Xloranhidridin (I) anizolla reaksiyası. -15 ÷ -20°C soyudulmuş 60 ml anizola qarışdırmaqla 6.7 q (0.05 mol)  $AlCl_3$  əlavə edilir. Sonra -10°C damla-damla 10.35 q (0.05 mol) xloranhidrid (I) verilir. Reaksiya kütləsini yuxarıdakı (b) üsulda işlədikdən sonra vakuumda qovulur. Alınır: 1) 9.33q (67%) p- me-toksi-fenil-(6-xlor-2-metil-bitsiklo [2.2.1]-heptil)-keton (XI). Qaynama temperaturu 215-218°C/ 5 mm.c.st. sonra kristallaşdı. Yenidən kristallaşdıqdan (EtOH- $H_2O$ ) sonra ərimə temperaturu 86-88° C oldu. 2.4-dinirofenilhidrazon: ərimə temperaturu 109-111°S (EtOH). İQ spektr ( $\nu$ ,  $sm^{-1}$ ): 1670, 1650, 1600, 1480, 1250, 1180, 810, 770. 2) Qalıqdan 3.94q (22.5%) p-metoksifenil-[6-(p-metoksifenil)-2-metil-bitsiklo [2.2.1]-heptil]-keton alındı. Yenidən kristallaşdırdıqdan sonra ərimə temperaturu 76-78°C (EtOH- $H_2O$ ). İQ spektr ( $\nu$ ,  $sm^{-1}$ ): 1660, 1600, 1500, 1470, 1250, 1140, 1033, 820, 776. NMR ( $\delta$ , m.h.): 1.08-2.5 m (8H, 2CH, 3 $CH_2$ ), 1.35 s (3H,  $CH_3$ ), 2.60 m (1H, CHAr), 3.80 s (6H, 2 $OCH_3$ ), 6.6-7.2 m (8H, Ar).

## ӘДӘБИҮАТ

1. Исмаилов А.Г., Рустамов М.А., Рустамов Ф.А. Декарбонилирование хлорангидрида 1-метил-1-циклогексанкарбоновой кислоты в присутствии хлористого алюминия // ЖОрХ.-1971, т.7., вып.10, с.2115-2120.
2. Исмаилов А.Г., Рустамов М.А. О внутримолекулярном и межмолекулярном ацилировании хлорангидрида 4-хлор-4-метилциклогексанкарбоновой кислоты в условиях реакции Фриделя-Крафтца. / В сб. трудов АЗГУ «Каталитические превращения кислород-, азот и фосфорсодержащих органических соединений». Баку.1982, с.25-28.
3. А.с. 306113 СССР МПК С 07 с 17/00 с 07 с 23/10. Способ получения 1,1-хлор-метилциклогексана/ А.Г. Исмаилов, М.А. Рустамов.-1394350/ 23-4; заявл. 30.12.1969.- БИ № 19, от 11.06.71.
4. Степанов Б.И., Травень В.Ф. О механизме декарбонилирования хлорангидридов карбоновых кислот при ацилировании по Фриделю-Крафтцу // ЖОрХ, 1968, т.6, № 6, с.1067-1072.
5. Fernandu-Monreal M.C., Landa F., Perez-Ossorio R. Fridel-Crafts Reaction of pivaloyl chloride With Aromatic-Compounds // Ann. Quim., ser. C., 1983, v.79, № 1, p.9-14.
6. Grundy M.E., Rothstein E., Hsii Wei-HWA. Concentration and Environmental Factors Influencing the Elimination of Carbon Monoxide from Pivaloyl Chloride // J.Chem. Soc., 1956, № 11, p.4561-4571.
7. Grundy M.E., Hsii Wei-HWA, Rothstein E. Elimination of Carbon Monoxide from Some Highly Alkylated Acetyl Chlorides // J.Chem. Soc., 1958, № 2, p.581-586.

### О РЕАКЦИИ ХЛОРАНГИДРИДА 6-ХЛОР-БИЦИКЛО [2.2.1]-ГЕПТАН-2-МЕТИЛ-2-ЭНДО-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ В РАЗЛИЧНЫХ НУКЛЕОФИЛЬНЫХ СРЕДАХ

А.М.МАГЕРРАМОВ, М.А.РУСТАМОВ, Р.Ф.НАБИЕВА

#### РЕЗЮМЕ

В статье исследованы реакции хлорангидрида 6-хлор-бицикло [2.2.1]-гептан-2-метил-2-эндо-карбоновой кислоты в нейтральной среде ( $\text{MeNO}_2$ ), бензоле и анизоле и установлено, что хлорангидрид в нейтральной среде, подвергаясь декарбонилированию под действием  $\text{AlCl}_3$  с высоким выходом, образует дихлорзамещенные бицикло [2.2.1]-гептан, в менее нуклеофильной среде ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) образуются продукты межмолекулярного и внутримолекулярного ацилирования и алкилирования, а в более нуклеофильной среде (анизоле) образуются только продукты ацилирования.

Изучено, что в бензоле и анизоле образуются также продукты присоединения двух молекул бензола и анизола к одной молекуле хлорангидрида.

**ABOUT THE REACTION OF ACID CHLORIDE 6-CHLORINE-BICYCLO  
[2.2.1]-HEPTAN-2-METHYL-2-ENDO-CARBOXYLIC  
ACID AT DIFFERENT NUCLEOPHIL MEDIUMS**

**A.M. MAQERRAMOV, M.A. RUSTAMOV, R.F. NABIEVA**

**SUMMARY**

In the article the reaction of acid chloride 6-chlorine-bicyclo [2.2.1]-heptan-2-methyl-2-endo-carboxylic acid ant neutral medium (MeNO<sub>2</sub>), benzene and anisole and it was established, that at neutral medium by exposing to the decarbonylation under the influence of AlCl<sub>3</sub> and with high yield acid chloride forms dichlorine substituted bicycle [2.2.1]-heptan, in less nucleophil medium (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) the products of intermolecular and intermolecular acylation, and alkylation are formed, but in more nucleophil medium (anisole) only the products of acylation are formed.

It was studies, that in benzene and anisole the products of the combination of two molecules of benzene and anisole to one acid chloride molecule are formed.