

UOT 547.127

MÜXTƏLİF FUNKSIONALƏVƏZLİ KARBOKSIAMİD BİRLƏŞMƏLƏRİNİN SİNTEZİ HAQQINDA

N.A.Veysova, Ş.M.Eyvazova, M.Ə.Rüstəmov

Azərbaycan Texniki Universiteti
AZ 1073 Bakı, H.Cavid pr.25, e-mail:aztu@aztu.org

Tsikloheksen-3-, 1,4-dimetilsikloheksen-3- və 3-xlor-1-metil-tsikloheksankarbon turşularının xloranhidridlərinin müxtəlif quruluşlu aminlərlə asilləşmə reaksiyaları tədqiq edilmiş və müxtəlif funksionaləvəzli karboksiamid birləşmələri alınmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, 3-xlor-1-metiltsikloheksankarbon turşusunun xloranhidridi əsasında alınan karboksiamid birləşməsi molekul daxili tsiklləşərək bitsiklik γ -laktam törəməsinə əmələ gətirir.

Açar sözlər: funksionaləvəzli karboksiamid birləşmələri, asilləşmə reaksiyası,

Karboksiamid birləşmələri amin birləşmələrinin müxtəlif asilləşdirici agentlərlə asilləşdirilməsi nəticəsində alınır. Asilləşdirici agent kimi karbon turşuları [1-3], onların efirləri [4], anhidridləri [5,6] və xloranhidridləri [7,8] geniş tətbiq edilir. Karboksiamid birləşmələrin ən sadə nümayəndəsi benzanilid 1886-cı ildə sintez edilmişdir və ilk dəfə tibbdə antifebrin adı ilə hərarəti aşağı salan dərman preparatı kimi istifadə edilmişdir. Sənayedə mühüm əhəmiyyətli dərman maddələrin, məsələn, sulfamid preparatlarının və boya maddələrinin sintezi üçün aralıq maddə kimi geniş tətbiq sahəsinə malikdir [9].

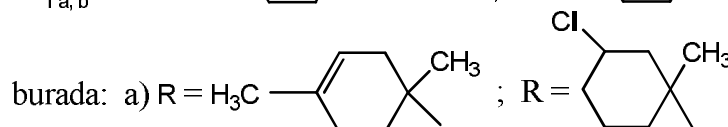
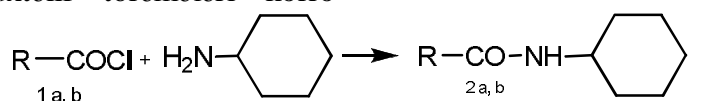
Bizim tərəfimizdən öncə aparılmış tədqiqat işlərində alınmış karboksiamid birləşmələrinin müxtəlif törəmələri korro-

ziyaya qarşı ingibitor [10], bitkilər üçün stimulyator xassəsinə [11] malikdirlər.

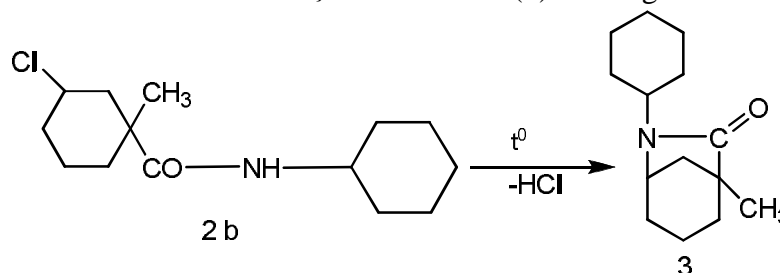
Göstərilənləri nəzərə alaraq bu istiqamətdə tədqiqat işinin aparılması müəyyən nəzəri və praktiki əhəmiyyətə malik olması əminlik yaradır.

Bu məqalədə substrat kimi piperidinin, tsikloheksilaminin, α - və γ -piperidinin funksionaləvəzli alitsiklikkarbon turşularının xloranhidridləri ilə asilləşmə reaksiyasından alınan nəticələr şəhr edilmişdir.

1,4-dimetilsikloheksen-3- və 3-xlor-1-metiltsikloheksankarbon turşularının xloranhidridlərinin (1 a, b) tsikloheksilaminlə reaksiyaları nəticəsində müvafiq karboksiamid birləşmələri (2 a, b) alınır.



Karboksiamid birləşməsinin (2 b) termiki funksionaləvəzli bitsiklik γ -laktam birləşməsinə (3) əmələ gətirir.

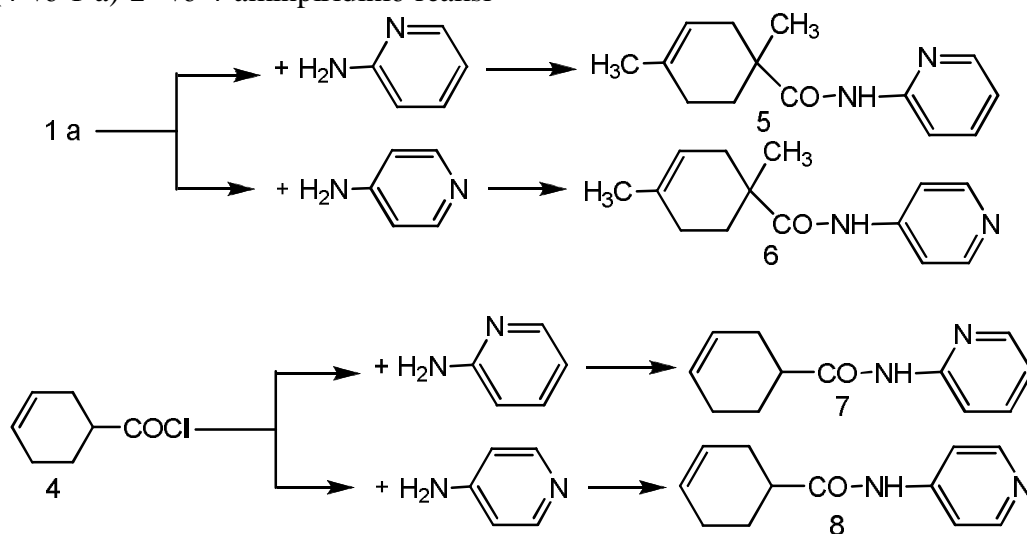


Birləşmənin (3) quruluşu İQ və NMR spektroskopiyaya ilə təsdiq edilmişdir. Maddənin (3) İQ spektrində 1730 cm^{-1} intensiv udulma

zolağı γ -laktam üçün xarakterikdir. NMR spektrində (δ , m.h.): 1.38 s (3H, CH_3), 1.10-2.0 m (18H, 9 CH_2), 3.54 m (2H, >HC-N-CH<).

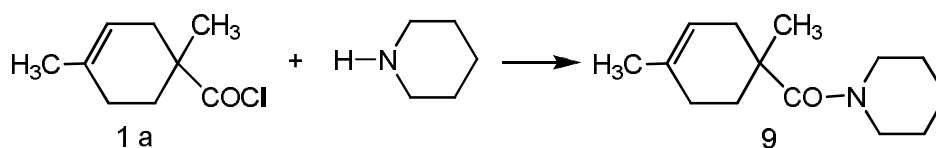
Tsikloheksen-3- və 1,4-dimetiltsikloheksen-3-karbon turşularının xloranhidridlərinin (4 və 1 a) 2- və 4-aminpiridinlə reaksi-

yası nəticəsində müvafiq karboksiamid birləşmələri (5, 6 və 7, 8) alınmışdır.



Aminlərin asilləşmə reaksiyası zamanı α -aminpiridin γ -aminpiridinə nisbətən daha qüvvətli nukleofil xassəyə malik olması müəyyən edilmişdir və α -aminpiridin asilləşmə reaksiyası γ -aminpiridinə nisbətən

sürətlə gedir. Piridini 1,4-dimetiltsikloheksen-3-karbon turşusunun xloranhidridi (1a) ilə asilləşdirdikdə yüksək çıxımla karboksiamid (9) birləşməsi alınır.



Sintez olunmuş maddələrin tərkibi və quruluşu, onların fiziki-kimyəvi sabitlərini

təyin etməklə, İQ və NMR spektroskopiyaya ilə təsdiq edilmişdir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Sintez edilmiş maddələrin İQ və NMR spektri UR-20 və Spekdor-80 spektrometrlərində çəkilmişdir. NMR spektri "Bruker-300" spektrometridə (işçi tezliyi 300 Mhs), daxili standart - heksametilendisiloksan, kimyəvi yerdəyişmə şkalada δ çəkilmişdir.

N-tsikloheksil-1-metil-tsikloheks-3-enkarboksiamid (2 a). Üçboğazlı kolbada 50 ml p-ksilol və 4.95 q (0.05 mol) tsikloheksilamin qarışığını yerləşdirib qarışdırıcı ilə qarışdırmaqla üzərinə damla-damla 8.6 q (0.05 mol) 1,4-dimetiltsikloheksen-3-karbon turşusunun xloranhidridi (1a) əlavə edildi. Xloranhidrid (1a) əlavə edilərkən reaksiya kütləsinin temperaturu 35°S qədər qalxdı. Xloranhidrid tam əlavə edildikdən sonra reaksiya kütləsi $75-80^{\circ}\text{S}$ temperaturda 30 dəq. qızdırıldı. Soyuduqdan sonra kristal halında alınan maddə süzməklə ayrılır. Alındı: 10.88 q (92.6%) ağ rəngli kristal halında maddə (2 a).

Yenidən kristallaşdırdıqdan (EtOH-H₂O) sonra ərimə temperaturu təyin edildi. $T_{\text{er.}} = 90-92^{\circ}\text{S}$. İQ spektrində (ν, sm^{-1}): 3100 (NH), 1660 (-CO-NH), 1640 (C=C_{tsiklidə}) udulma zolaqları (2a) maddəni - N-tsikloheksil-1-metiltsikloheks-3-enkarboksiamidini təsdiq edir.

3-xlor-N-tsikloheksil-1-metiltsikloheksilkarboksiamid (2b). 3-xlor-1-metil-tsikloheksankarbon turşusunun xloranhidridinin (1b) 4.95q (0.05 mol) tsikloheksilaminlə qarşılıqlı təsirindən 12.17q (94.6%) ağ rəngli kristal halında maddə 3-xlor-N-tsikloheksil-1-metiltsikloheksilkarboksiamid (2 b) alınmışdır. Yenidən kristallaşdırdıqdan sonra $t_{\text{er.}} = 118-119^{\circ}\text{S}$ (EtOH-H₂O) olmuşdur. Maddənin (2 b) İQ spektrində (ν, sm^{-1}): 3080 (-NH-), 1700 (-CO-NH), 770 (C-Cl) intensiv udulma zolağı tsikloheksen həlqəsində ekvatorial xlor atomu üçün xarakterikdir. NMR spektrində ($\delta, \text{m.h.}$): 1.40 s (3H, CH₃), 1.2-2.3 m (18H,

9CH₂), 3.56 m (1H, N-CH), 3.45 m (1H, CHCl), 8.1 s (1H, NH) siqnalları maddənin (2 b) quruluşunu təsdiq edir.

6-tsikloheksil-1-metil-6-azobitsiklo-[3,2,1]oktan-7-on (3). 12.2 q (0.05 mol) 3-xlor-N-tsikloheksil-1-metiltsikloheksilkarboksiamid (2b) defleqmatörü olan kolbaya yerləşdirib HCl qazı tam ayrılana qədər qızdırılır. Maye halında alınan maddə soyuduqda kristallaşdı. Kristal halında 10.55 q (95.5%) alınan maddə yenidən kristallaşdırıldı. Ər.temp. 125-128°S (EtOH-H₂O).

N-(piridin-2-il)-1,4-dimetiltsikloheks-3-enkarboksiamid (5). Yuxarıdakı üsulla 17.25 q (0.1 mol) 1,4-dimetiltsikloheks-3-enkarbon turşusunun xloranhidridinin (1 a) 9.4 q 2-aminpiridinlə 80 ml p-ksilol mühitində qarşılıqlı təsiri nəticəsində 18.36 q (85%) ağ rəngli kristal halında N-(piridin-2-il)-1,4-dimetil-tsikloheks-3-enkarboksiamid (5) alınmışdır. T_{ər.}=73-75°S. İQ spektr (ν, sm⁻¹): 3320 (NH), 1670 (CO-NH), 1640 (C=C_{tsiklda}). NMR spektri (δ, m.h.): 1.35 s (3H, CH₃), 1.85 s (3H, CH₃), 1.75 ÷ 2.35 m (6H, 3CH₂), 2.62 m (1H, >CH-), 5.52 m (2H, -HC=CH_{tsiklda}), 7.30-8.50 m (4H, 4CH_{arom.}), 9.20 s (1H, NH) udulma zolaqları və siqnallar maddənin (5) quruluşunu təsdiq edir.

N-(piridin-4-il)-1,4dimetiltsikloheks-3-enkarboksiamid (6). 9.40 q (0.1 mol) 4-aminpiridin və 80 ml p-ksilol qarışığını qarışdırmaqla üzərinə damla-damla 17.25 q (0.1 mol) 1,4-dimetil-tsikloheksan-karbon turşusunun xloranhidridi əlavə edildi. Qarışdırmaqla reaksiya kütləsi 115-120°S temperaturda 2 saat müddətində qızdırıldı. Reaksiya kütləsi soyuduqdan sonra kristal halında alınan maddə süzməklə maye hissədən ayrıldı. Alındı: 16.10q (70%) N-(piridin-4-il)-1,4-dimetiltsikloheks-3-en karboksiamid (6). Yenidən kristallaşdırdıqdan sonra T_{ər.}= 88-90°S (EtOH-H₂O) oldu. İQ spektr (ν, sm⁻¹): 3080 (NH), 1680 (CO-NH), 1640 (C=C_{tsiklda}) 1600, 1500 (C=C_{ar.}) udulma zolaqları maddənin (6) quruluşunu təsdiq edir.

N-(piridin-2-il)tsikloheks-3-enkarboksiamid (7). 9.40 q (0.1 mol) 2-aminpiridin 80 ml p-ksilolla qarışığını mexaniki qarışdırıcı ilə qarışdırmaqla üzərinə 14.45 q (0.1 mol) tsikloheksen-3-karbon turşusunun xloranhid-

ridi (4) damla-damla əlavə edildi. Xloranhidrid (4) əlavə edilərkən reaksiya kütləsinin temperaturu 35°S qədər qalxdı. Sonra reaksiya qarışığı 90°S temperaturda 45 dəqiqə qızdırıldı. Soyuduqdan sonra alınan ağ rəngli kristal maddə süzməklə maye hissədən ayrıldı. Alındı: 16.0q (79.46%) maddə (7). Yenidən kristallaşdırdıqdan sonra (EtOH-H₂O) ər.temp. 98-100°S oldu. İQ spektrdə (ν, sm⁻¹): 3100, 2980 (NH), 1670 (-CO-NH-), 1650 (C=C_{tsiklda}), 1530, 1480 (C=C_{ar.}) udulma zolaqları maddənin quruluşunu təsdiq edir.

N-(piridin-4-il)tsikloheks-3-enkarboksiamid (8). 9.40 q 4-aminpiridin 60 ml p-ksilolla qarışığını qarışdırmaqla üzərinə damla-damla 14.45 q (0.1 mol) tsikloheks-3-enkarbon turşusunun xloranhidridi (4) əlavə edildi. Sonra reaksiya kütləsi 50 dəq. 110-120°S temperaturda qızdırıldı. Soyuduqdan sonra kristal halında olan maddə süzməklə maye hissədən ayrıldı. Alındı: 13.60 q (72.6%) maddə. Yenidən kristallaşdırdıqdan sonra (EtOH-H₂O) ər.temp. 113-115°S oldu. İQ spektrdə (ν, sm⁻¹): 3260 (NH qrupu-nun valent rəqsləri), 1670 (-CO-NH-), 1640 (C=C_{tsiklda}), 1600-1500 (C=C_{ar.}) udulma zolaqları maddənin (8) quruluşunu təsdiq edir.

(1,4-dimetiltsikloheks-3-enil)(piperidin-1-il) metanon (9). 0.05 mol (5 ml) piperidin 60 ml p-ksilolla qarışığını qarışdırmaqla üzərinə 0.05 mol (8.6 ml) 1,4-dimetiltsikloheks-3-enkarbon turşusunun xloranhidridi (1 a) əlavə edildi. Xloranhidrid (1a) əlavə edilərkən reaksiya kütləsinin temperaturu 45°S qədər artdı, güclü HCl qazı ayrıldı. HCl qazının ayrılması qurtardıqdan sonra, reaksiya kütləsi 30 dəq. 60-70°S temperaturda qızdırıldı. Soyuduqdan sonra çökən ağ rəngli iynəvari kristal halında maddə (9) süzməklə maye hissədən ayrıldı. Alındı: 9.70q (87.8%) maddə (9). Yenidən kristallaşdırdıqdan (benzolda) ər.temp. 97-99°S oldu. Maddənin İQ spektrində (ν, sm⁻¹): 1670 (-CO-N<), 1650 (C=C_{tsiklda}) udulma zolaqları və NMR spektrində (δ, m.h.): 1.38 s (3H, CH₃), 1.50-1.56 m (6H, 3CH₂), 1.85 s (3H, =C-CH₃), 1.72-2.30 m (6H, 3CH₂), 3.40 t (4H, -N=(CH₂)₂), 5.41 t (1H, =C-H) siqnalları maddənin (9) quruluşunu təsdiq edir.

ƏDƏBİYYAT

1. Штейнберг Л.Я., Кондратов С.А., Шейн С.М. Катализ тетрабутоксититаном в реакции замещенных анилинов с бензойной кислотой. //ЖОрХ. 1989. т. 25. № 9. С. 1945-1949.
2. Штейнберг Л.Я., Шейн С.М., Мищенко С.Е. Влияние «старения» тетрабутоксититана на каталитическую активность в реакции ацилирования анилина бензойной кислотой. //ЖОрХ. 1995. т. 31. № 2. С.233-236.
3. Штейнберг Л.Я., Кондратов С.А., Шейн С.М. Влияние растворителей в катализируемой реакции анилина с бензойной кислотой. //ЖОрХ. 2005. т. 41. № 2. С.312-313.
4. Петюнин П.А., Чоудри А.М. Синтез амидов бензимидазол-2-карбоновой кислоты из о-фенилендиамин и эфиров оксалиновых кислот. //ХГС. 1982. № 5. С.684-686.
5. Багманов М.И., Салахов М.С., Умаева В.С. Изучение реакции ацилирования анилина и его производных ангидридом эндо- и экзо-бицикло [2.2.1]-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновых кислот. //Азерб. хим.ж., 2001. № 4. С. 84-87.
6. Касьян Л.И., Тарабара И.Н., Пальчиков В.А. и др. Ацилирование аминопиридинов и родственных соединений эндиковым ангидридом. //ЖОрХ. 2005. т. 41. вып.10. С.1561-1570.
7. Богатков С.В., Кругликова Р.И., Лаврухина А.Д., Черкасов Е.М. //ЖОрХ. 1965. т.1. № 5. С.885-889.
8. Ставрова С.Д., Перегудов Г.В., Гольштейн С.В., Медведев С.С. О механизме взаимодействия третичных аминов с хлорангидридами кислот. //ДАН СССР. 1966. т. 169. № 3. С.630-632.
9. А.Е. Чичибабин. Основные начала органической химии. Москва. 1957. С.302.
10. Eyvazova Ş.M., Vəliyeva R.Q., Salmanov V.Ə., Rüstəmov M.Ə. Yeni sintez edilmiş azotüzvi birləşmələrin korroziya inhibitoru kimi xassələrinin tədqiqi. //Azərbaycan kimya jurnalı. 2006. № 1. S.210-212.
11. Patent İ 2010 0015. 2010. Azərbaycan.

**О СИНТЕЗЕ РАЗЛИЧНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНОЗАМЕЩЕННЫХ
КАРБОКСИАМИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Н.А.Вейсова, Ш.М.Эйвазова, М.А.Рустамов

Ацилированием аминов различного строения хлорангидридами циклогексен-3-, 1,4-диметилциклогексен-3- и 3-хлор-1-метилциклогексанкарбоновых кислот получены карбоксиамидные соединения с различными функциональными заместителями. Определено, что карбоксиамидные соединения, полученные на основе хлорангидрида 3-хлор-1-метилциклогексанкарбоновой кислоты, подвергаясь внутримолекулярной циклизации, образуют производные бициклического γ -лактама.
Ключевые слова: ацилирование аминов, карбоксиамидные соединения

**ON THE SYNTHESIS OF DIFFERENT FUNCTIONALLY SUBSTITUTED
CARBOXIAMIDE COMPOUNDS**

N.A.Veysova, Sh.M.Eyvazova, M.A.Rustamov

Through the acylation of different structural amines with chloranhydrides cyclohexen-3-, 1,4-dimethylcyclohexen-3- and 3-chlor-1-methylcyclohexancarbon acids there have been obtained carboxiamide compounds with different functional substitutes. It has been established that carboxiamide compounds obtained on the basis of chloranhydride 3-chlor-1-methylcyclohexancarbonic acids have been subject to intermolecular cyclization formed derivatives of bicycling γ -lactate.
Ключевые слова: acylation of amines, carboxiamide compounds