

UOT 547.297.2981

## TSİKLOHEKSANKARBON TURŞUSUNUN XLORANHİDRİDİNİN AROMATİK Dİ- VƏ FUNKSIONALƏVƏZLİ MONOAMİNLƏRLƏ ELEKTROFİL REAKSİYASININ TƏDQIQI

M.Ə.Rüstəmov, G.Ə.Mirzəyeva, Ş.M.Eyvazova, N.Ə.Veysova

Azərbaycan Texniki Universiteti

1143 Bakı ş. H. Cavid prospekti 25, e-mail: [orqanik\\_6060@mail.ru](mailto:orqanik_6060@mail.ru)

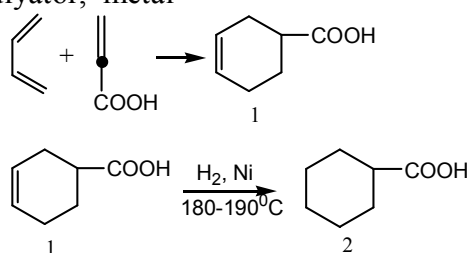
*Aromatik di- və funksionaləvəzli monoaminlərin tsikloheksankarbon turşusunun xloranhidridi ilə asilləşmə reaksiyası əsasında müvafiq karboksiamid birləşmələri və onlarla yanaşı heterotsiklik birləşmələr: benzimidazol, diapezin və benzoksazol alınmışdır.*

**Açar sözlər:** karbon turşuları, xloranhidridlər, karboksiamid, benzimidazol, diapezin, benzoksazol.

Öncə aparılmış tədqiqat işlərində [1-4] tsikloheks-3-en sırası karbon turşularının xloranhidridləri ilə aromatik aminlərin reaksiyaları tədqiq edilmişdir. Tədqiqat nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, reaksiyanın getmə istiqaməti və alınan reaksiya məhsullarının quruluşu xloranhidrid və amin birləşmələrinin molekulunda olan funksional qrupların vəziyyətindən və təbiətindən asılıdır. Bu səbəbdən reaksiya nəticəsində mono-, diamid və heterotsiklik birləşmələr alınır. Sintez olunmuş maddələrin bir çoxunun bitkilər üçün stimulyator, metal

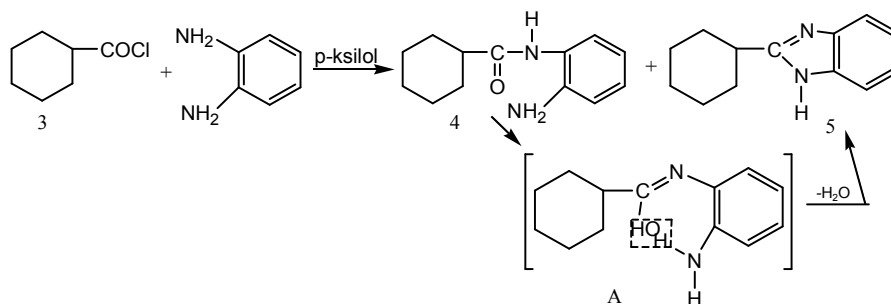
korroziyasına qarşı inhibitor və bioaktiv xassəyə malik olduqları müəyyən edilmişdir.

Bu istiqamətdə tədqiqat işini davam etdirərək, bu məqalədə asilləşdirici reagent kimi doymuş tsikloheksankarbon turşusunun xloranhidridi ilə aminlərin reaksiyası tədqiq edilmişdir. Tsikloheksan karbon turşusu (2) [5,6] üsulu ilə divinilin akril turşusu ilə kondensləşmə reaksiyası əsasında alınan tsikloheks-3-en karbon turşusunu (1) Ni katalizatorunun iştirakı ilə hidrogenləşdirməklə [7] alınmışdır.



Məlum üsulla [8] tsikloheksankarbon turşusuna xlorlaşdırıcı reagentlə (PCl<sub>3</sub>) təsir etməklə xloranhidridi (3) alınmışdır.

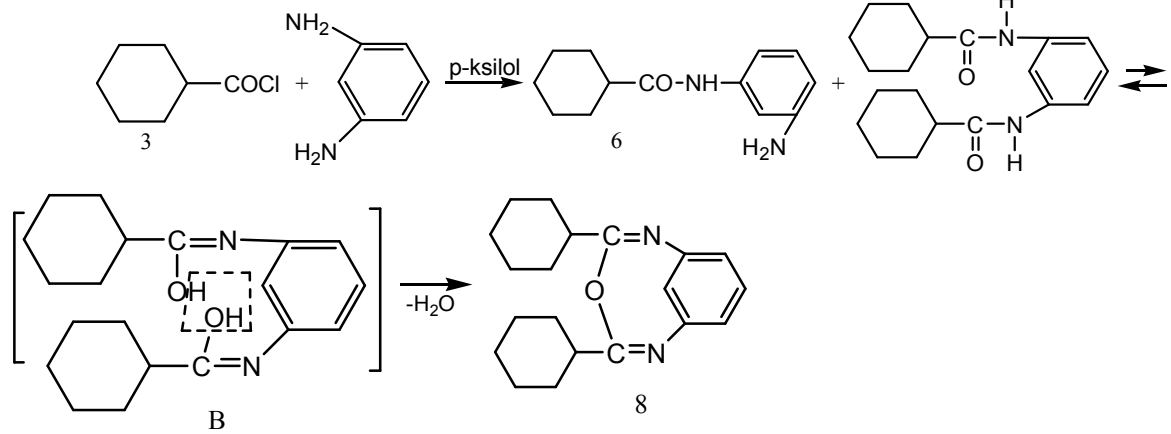
Tsikloheksankarbon turşusunun xloranhidridi (3) ilə o-fenilendiaminin qarşılıqlı təsirindən aşağıdakı reaksiya məhsulları alınmışdır.



Reaksiya sxemindən görüldüyü kimi, xloranhidridin (3) o-fenilendiaminlə reaksiyası nəticəsində alınan monoamid birləşməsi (4) ilə yanaşı monoamidin (4) molekul daxili

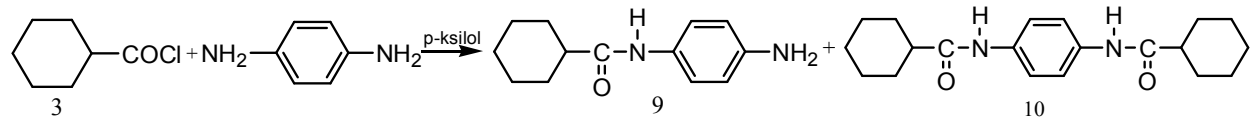
tsiklləşməsi nəticəsində benzimidazol törəməsi (5) alınır.

Xloranhidridin (3) m-fenilendiaminlə qarşılıqlı təsirdən mono-(6) və diamid (7) birləşməsi ilə yanaşı oksadiapezin törəməsidə (8) alınır.



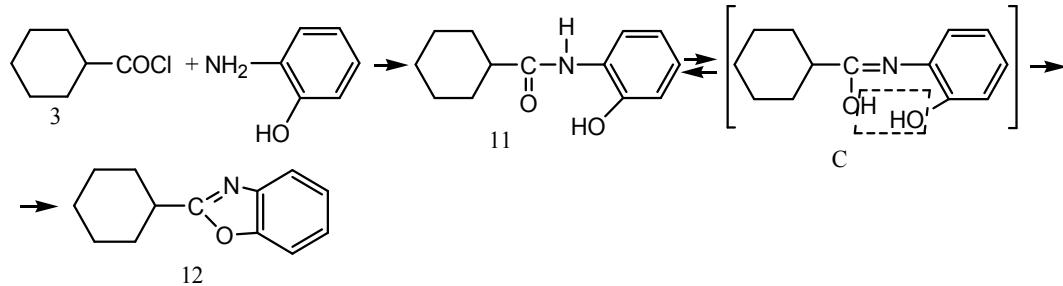
Diapizin törəməsi (8) diamid birləşməsinin enol-tautomer formaya (B) keçməsi və molekul daxili tsiklləşməsindən alınır.

Lakin xloranhidridin (3) p-fenilendiaminlə reaksiyasından ancaq mono-(9) və diamid birləşmələri alınır.



O-aminofenolun xloranhidridlə (3) reaksiyası nəticəsində normal amid birləşməsi (11) ilə

yanaşı molekul daxili tsiklləşmə məhsulu olan benzoksazol törəməsi də (12) əmələ gəlir.



Göründüyü kimi, benzoksazol törəməsi (12) reaksiya şəraitində monoamidin enol-tautomer formaya (C) keçməsi nəticəsində yüksək çıxımla alınır.

maddələrin bioaktiv xassəsi aromatik təbiətindən və vəziyyətindən asılıdır.

Sintez edilmiş maddələrin tərkib və quruluşu, onların fiziki-kimyəvi sabitlərini təyin etməklə, İQ və NMR spektroskopiyaya ilə təstiq edilmişdir.

Yuxarıda göstərilənlərdən aydın olur ki, reaksiyanın getmə istiqaməti və alınan

## TƏCRUBİ HİSSƏ

Sintez edilmiş maddələrin İQ spektri UR-20 spektrometrində nazik təbəqədə, NMR spektri "Bruker-300" spektrometrində (işçi tezliyi 300 Mhs), daxili standart - heksametilensiloksan, kimyəvi yerdəyişmə - şkalada cəkilmişdir. NTX petroleyn efiri, efir-

sirkə turşusu sistemində silikagel üzərində aparılmışdır.

**Tsikloheks-3-enkarbon turşusu (1).** 216 q (3mol) akril turşusu, 165q (3mol) butadien və 200 ml benzol qarışığı 2 q hidroxinon iştirakı ilə 2 saat 180-200° C temperaturda fırlanan avtoklavda qızdırılır.

Reaksiya qarışığını adi qayda ilə işlədikdə 306q (86%) addukt alındı. Qaynama temp. 230-232° C/760 mm c.st.,  $n_d^{20}$  1.4820.

**Tsikloheksankarbon turşusu (2) və onun xloranhidridi (3).** 252 q (2mol) tsikloheks-3-enkarbon turşusunu və 25.2q nikel-gizelqur katalizatorunu avtoklavda yerləşdirərək hidrogen qazı verilir. Reaksiya 180-190 °C temperaturda aparılır. Hidrogen qazının udulması dayandıqdan sonra reaksiya kütləsi adi qayda ilə işlənir. Alındı: 230.4 q (90%) tsikloheksankarbon turşusu. Qaynama temp. 220-222°C/760 mm.c.st.,  $n_d^{20}$  1.4786, ədəbiyyat [7] məlumatı  $n_d^{20}$  1.4780.

Məlum usulla [8] 128q (1mol) tsikloheksankarbon turşusuna (2) 91.67 (0.67 mol)  $\text{PCl}_3$  təsir etməklə 132.6q (90.5%) onun xloranhidridi (3) alınmışdır. Qayn.temp. 182-183 °C/760 mm c.st.,  $n_d^{20}$  1.4765, ədəbiyyat [7] məlumatı  $n_d^{20}$  1.4760.

**N-(2-aminofenil)tsikloheksankarboksiamid (4) və 2-(tsikloheksil) benzimidazol (5).** Qarışdırıcı və əkssoyuducu olan üçboğazlı kolbada 10.8 q (0.1mol) o-fenilendiamin və 80 ml p-ksilol qarışığını yerləşdirib otaq temperaturunda qarışdırmaqla üzərinə 14.65q (0.1mol) tsikloheksankarbon turşusunun xloranhidridi (3) damla-damla əlavə edilir. Xloranhidrid əlavə edilərkən reaksiya kütləsinin temperaturu 47°C qədər qalxdı. Xloranhidrid əlavə edildikdən sonra HCl qazı tam ayrılana qədər reaksiya qarışığı 80-85°C temperaturda qızdırılır. Soyuduqdan sonra kristal halında alınan maddə süzəcdən süzməklə maye hissədən ayrılır, su ilə yuyulur və qurudulur.

EtOH-H<sub>2</sub>O qarışığında çoxdəfəli yenidən kristallaşdırmaqla iki fraksiya alındı: 1). 2.21q (11.8%) N-(2-aminofenil)-tsikloheksankarboksiamid (4). Ər.temp.160-161°C. İQ spektr ( $\nu, \text{sm}^{-1}$ ): 3230 (NH<sub>2</sub>, əlaqəli), 1640 (- CO - NH -, əlaqəli), 750, 745 (C = C<sub>ar</sub>, 1,2-əvəzli), 2). 13.77q (81.5%) 2-(tsikloheksil)-1H-benzimidazol (5). Ər.temp. 78-79°C. R<sub>f</sub> 0.64. İQ spektr ( $\nu, \text{sm}^{-1}$ ): 1670, 1650 (- C = N -), 1340, 1310 (- C - NH -), 760, 750 (C=C<sub>ar</sub>, 1,2- əvəzli). NMR<sup>1</sup>H spektri ( $\delta, \text{m.h}$ ): 1.38-2.30m (10H, 5CH<sub>2</sub>), 2.98 t (1H, >CH -), 5,2s (= N - H), 7,12s (2H, Ar), 7,78s

(2H, Ar). (= N- H) qrupunun signalının güclü şahədə olması, onun molekulda sərbəst halda, yəni əlaqəsiz olduğunu göstərir.

**N-(3-aminofenil)-tsikloheksankarboksiamid (6), N, N-(1,3-fenilen)-ditsikloheksilkarboksiamid (7), 3,5-ditsikloheksil-4-oksa-2,6-diazabitsiklo[3,3,1]undeka-1(10), 2, 5, 7 (11),8-pentaen(8).**

Yuxarıdakı üsulla, 70 ml p-ksilol mühitində 14.65q (0.1mol) tsikloheksankarbon turşusunun xloranhidridinin (3) 10.8q (0.1mol) m-fenilendiaminlə qarşılıqlı təsirindən 17.24 q cöküntü halında maddə alınmışdır. Alınan maddəni EtOH-H<sub>2</sub>O mühitində çoxdəfəli yenidən kristallaşdırdıqda üç fraksiya alındı: 1). 4.79 q (14.6%) N,N-(1,3-fenilen) ditsikloheksilkarboksiamid (7). Ər.temp. 193-195 °C (EtOH-H<sub>2</sub>O). İQ spektr ( $\nu, \text{sm}^{-1}$ ): 1695 (- CO - NH -), 1580, 1500 (C = C<sub>ar</sub>), 850, 820 (C = C<sub>ar</sub>, 1,3-əvəzli). 2). 6.1 q (27.8%) N-(3-aminofenil)-tsikloheksankarboksiamid (6). Ər.temp. 144-145°C (EtOH-H<sub>2</sub>O). İQ spektr ( $\nu, \text{sm}^{-1}$ ): 3360 (- NH<sub>2</sub>), 1690 (- CO - NH -), 1600, 1500, 1480 (C = C<sub>ar</sub>) 860, 810 (C = C<sub>ar</sub>, 1,3 -əvəzli). 3). 5.42 q (17.5%) maddə (8). Ər. temp. 132-133°C (EtOH -H<sub>2</sub>O). İQ spektr ( $\nu, \text{sm}^{-1}$ ): 1650 (-C = N-) valent reqləri, 1605, 1580, 1500 (C = C<sub>ar</sub>), 1080, 1050, 1040 (C-O-C simm. valent reqləri). NMR<sup>1</sup>H spektri ( $\delta, \text{m.h}$ ): 1,38-1.40 m (22H, 10CH<sub>2</sub>, CH), 7,25s (4H,Ar).

**N-(4-aminofenil)tsikloheksan karboksiamid(9), N,N-(1,4-fenilen)ditsikloheksil karboksiamid (10).**

Yuxarıdakı üsulla 60 ml p-ksilol mühitində 7.4q (0.05mol) tsikloheksankarbon turşusunun xloranhidridinin (3) 5.4 q (0.05mol) p-fenilendiaminlə reaksiyasından kristal halında alınan maddəni yenidən kristallaşdırdıqda (EtOH-H<sub>2</sub>O) iki fraksiya alındı: 1). 6.68 q (40.7%) N,N-(1,4-fenilen) ditsikloheksilkarboksiamid (10). Ər.temp. 218-220°C. İQ spektr ( $\nu, \text{sm}^{-1}$ ): 3225 (NH), 1700 (C = O), 1660 (CO - NH), 1600, 1550, 1500 (C = Car), 850, 830 (C = C<sub>ar</sub>, 1,4-əvəzli). 2). 5,32 q (48,8%) N-(4-aminofenil)-tsikloheksankarboksiamid (9). Ər.temp.178-179°C. İQ spektr ( $\nu, \text{sm}^{-1}$ ): 3410 (-NH<sub>2</sub>), 1690 (C = O), 1660 (CO = NH), 1600, 1510, 1480 (C =C<sub>ar</sub>), 860, 820 (C = C<sub>ar</sub>, 1,4-əvəzli).

**Tsikloheksankarbon turşusunun xloranhidridinin (3) o-aminofenolla reaksiyası.**

5.45 q (0.05mol) o-aminfenol və 50 ml p-ksilol qarışığını əks soyuducusu, qarışdırıcısı və termometri olan üçboğazlı kolbada yerləşdirib, qarışdırmaqla üzərinə 7.3q (0.05mol) tsikloheksankarbon turşusunun xloranhidridi əlavə edilir. Xloranhidrid (3) əlavə edilərkən reaksiya kütləsinin temperaturu 40°C qədər qalxdı. Sonra reaksiya qarışığı 65-70°C temperaturda 50 dəq. muddətində qızdırıldı. Reaksiya kütləsi soyuduqdan sonra kristal halında alınan maddə, süzməklə maye hissədən ayrılır. 5.45 q

(49.8%) kristal halında N-(2-hidroksifenil) tsikloheksankarboksiamid (11) alındı. Ər.temp. 187-189°C (EtOH-H<sub>2</sub>O). İQ spektr ( $\nu$ ,  $\text{sm}^{-1}$ ): 1670 (CO-NH), 1610, 1560, 1500 (C = C<sub>ar.</sub>), 770, 750 (C = C<sub>ar.</sub>, 1,2-əvəzli), 2900 (Ar - OH, əlaqəli). Maye hissədən həlledicini adi şəraitdə qovduqdan sonra, qalıq vakuumda qovulur. Alındı: 4,20 q (41,8%) 2-(tsikloheksil)-benzoksazol (12). Qayn.temp. 64-66°C/10 mm.c.st.,  $n_d^{20}$  1,5240,  $d_4^{20}$  1,058, tap. MR<sub>D</sub> 58,013, hes. MR<sub>D</sub> 57.949. İQ spektr ( $\nu$ ,  $\text{sm}^{-1}$ ): 1670 (C = N, valent reqsləri), 1600, 1500 (C = C<sub>ar.</sub>), 1210, 1160, 1080 (-C-O-C-), 760, 750 (C = C<sub>ar.</sub>, 1,2-əvəzli).  $R_f$  0,43.

## ƏDƏBİYYAT

1. Rustəmov M.Ə., Eyvazova Ş. M.1.4-dimetiltsikloheks-3-en-karbon turşusu xloranhidridlərinin di- və funksionaləvəzli aromatik monoaminlərlə reaksiyası haqqında. //AzTU Elmi əsərlər. Fundamental elmlər. III (10) cild, 2004, № 2, s. 26-31.
2. Рустамов М.А., Эйвазова Ш.М. Ацилирование о-фенилендиаминa хлорангидридами алкил- и фенилзамещенных циклогексан (ен) карбоновых кислот. //Научный журнал "Поиск" Министерства образования и Науки Казахстана, 2009, № 4, с. 10-15.
3. Рустамов М.А., Вейсова Н.А., Эйвазова Ш.М. О реакции ацилирования толуидинов хлорангидридами 1,4-диметилциклогекс-3-енкарбоновой кислоты. // ЖОХ, 2013, т. 83 (145), вып. 1, с. 158-160.
4. Rüstəmov M.Ə., Veysova N.Ə., Abbasov M.F. ,Eyvazova Ş.M. Karboksiamid və heterotsiklik azotüzvi birləşmələrin sintezi haqqında. //Azerb.Kimya Jurnalı , 2013, № 1, s. 94-97.
5. Grecham T.L., Jansen J.E., Werber F.X.  $\beta$ -propiolactone. XV. Use in the Diene Synthesis. // J.Amer.chem..soc., 1954, vol..76, № 2, pp.609-614.
6. Петров А.А., Сопов Н.П. Конденсация дивинила, хлорпрена и бромпрена с акрилонитрилом. // ЖОХ, 1947, т. 17, № 12, с. 228-234.
7. Рустамов М.А. Канд. дисс. АзНефтеХим. Баку, 1971.с.75.
8. Вейганд-Хильегат. Методы эксперимента в органической химии. Изд. Хим. М. 1969, с.231.

## REFERENCES

1. Rustamov M.A., Eyvazova Sh. M. On reaction of chloranhydrides of 1.4-dimethylcyclohex-3-en carboxylic acid with di- functionally substituted aromatic monoamins. *Azerbaijan Technical University. Scientific proceedings. Fundamental sciences.* 2004, vol.10, no. 2, pp. 26-31.(In Azerbaijan).
2. Rustamov M.A., Eyvazova Sh.M. Acylation of o-phenylendiamin with chloranhydrides of alkyl and phenyl substituted cyclohexane carboxylic acids. *Nauchnyj zhurnal "Poisk" Ministerstva obrazovaniya i Nauki Kazakhstana - Science journal "Search" of the Ministry of Education and Science of Kazakhstan.* 2009, no. 4, pp. 10-15. (In Kazakhstan).
3. Rustamov M.A., Veisova N.A., Eyvazova Sh.M. On reaction of acylation of toluidines with chloranhydrides 1,4-dimethylcyclohex-3-en carboxylic acid. *Zhurnal obshchei khimii - Russian Journal of General Chemistry*, 2013, vol. 83 (145), no. 1, pp. 158-160.

4. Rustamov M.A., Veisova N.A., Abbasov M.F., Eyvazova Sh.M. On synthesis of carboxiamide and heterocyclic nitrogene-containing organic compounds. *Azerb.Kimya Jurnalı - Azerb.chem.journal*. 2013, no. 1, pp. 94-97. (in Azerbaijan).
5. Greham T.L., Jansen J.E., Werber F.X.  $\beta$ -propiolactone. XV. Use in the Diene Synthesis. *J.Amer.chem.soc.*, 1954, vol.76, № 2, pp.609-614.
6. Petrov A.A., Sopov N.P. Condensation of divinyl, chloroprene and bromineprene with acylnitrile. *Zhurnal obshchei khimii - Russian Journal of General Chemistry*, 1947, vol. 17, no. 12, pp. 228-234.
7. Rustamov M.A. PhD thesis. Baku, Azerbaijan, 1971, p.75.
8. Vejgand-Hillegat. *Metody jeksperimenta v organicheskoy himii*. [Experimental methods in organic chemistry]. Moscow, Himiya publ. 1969, p.231.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ХЛОРАНГИДРИДА  
ЦИКЛОГЕКСАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ С АРОМАТИЧЕСКИМИ ДИ – И  
ФУНКЦИОНАЛЬНОЗАМЕЩЕННЫМИ МОНОАМИНАМИ**

**М.А.Рустамов, Г.А.Мирзоева, Ш.М.Эйвазова, Н.А.Вейсова**

*Азербайджанский Технический Университет  
1143 Баку, пр.Г.Джавида, 25; e-mail:[orqanik\\_6060@mail.ru](mailto:orqanik_6060@mail.ru)*

На основе электрофильной реакции хлорангидрида циклогексанкарбонической кислоты с ароматическими ди- и функционально замещенными моноаминами получены соответствующие карбоксиамидные соединения, и наряду с ними гетероциклические соединения : производные бензимидазола, диапезина, бензоксазола.

**Ключевые слова:** карбоновые кислоты, хлорангидрид, карбоксиамид, бензимидазол, диапезин, бензоксазол.

**RESEARCH INTO ELEKTROPHILIC REACTION OF CHLORANHYDRIDE OF  
CYCLOHEXANECARBOXYLIC ACID WITH AROMATIC DI- AND FUNCTIONALLY  
SUBSTITUTED MONOAMINES**

**M.A.Rustamov, G.A.Mirzoyeva, Sh.M. Eyvazova, N.A.Veisova**

*Azerbaijan Technical University  
25 Huseyn Javid Ave., 1143 Baku, Azerbaijan; e-mail:[orqanik\\_6060@mail.ru](mailto:orqanik_6060@mail.ru)*

*On the basis of the acylation reaction of chloranhydride of cyclohexanecarboxylic acid with aomatic di- and functionally substituted monoamines, appropriate carboxamide compounds and in addition with them heterocyclic compounds – derivatives of benzimidazole, diapezin and benzoxazole have been obtained.*

**Keywords:** carbon acids, chloranhydride, carboxamide, benzimidazole, diapezin, benzoxazole.

*Redaksiyaya daxil olub 17.05.2016.*