

UOT 547.425:547.464:547.569

2-HİDROKSİ-3-(METİLTİKLOHEKSENİLİZOPROPİL)-5-XLOR-BENZİLAMİNOETİLNONİLİMİDAZOLİNLƏRİN SİNTEZİ**Z.Z. Ağamalıyev**

AMEA Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu
AZ 1025, Bakı ş., Xocalı pr., 30; e-mail: zaur.agamaliyev@hotmail.com

Redaksiyaya daxil olub 18.02.2018.

Məqalədə 2-(metiltikloheksenilizopropil)-4-xlorfenolların formaldehid və aminoetilnonilimidazolinlə qarşılıqlı təsir reaksiyaları nəticəsində 2-hidroksi-3-[3(4)-metiltikloheksen-3-il-izopropil]-5-xlorbenzilaminoetilnonilimidazolinlərin sintezindən bəhs edilir. Aminometilləşmə reaksiyaları 80°C temperaturda, 2 saat müddətində həlledici (benzol) iştirakında həyata keçirilmişdir. 2-Hidroksi-3-(metiltikloheksenil-izopropil)-5-xlorbenzilaminoetilnonilimidazolinlər 2-(metiltikloalkil)-4-xlorfenolların formaldehid və aminlə 1:1:1 mol nisbətlərində qarşılıqlı təsir reaksiyaları nəticəsində alınır. 2-[3(4)-Metiltikloheksen-3-il-izopropil]-4-xlorfenolların formaldehid və aminoetilnonilimidazolinlə qarşılıqlı təsirindən 69.2-77.8% (götürülən ilkin xammala görə) çıxımla Mannix əsasları alınmışdır.

Açar sözlər: 2-metiltikloalkil-4-xlorfenol, formaldehid, imidazolin, aminometilləşmə, Mannix əsasları.

GİRİŞ

Fenolun molekulunda aromatik həlqənin olması onun termostabilliyindən, hidroksil qrupunun olması isə onun spirtlərin hidroksil qrupundan fərqli yüksək polyarlığından xəbər verir; eyni zamanda hidroksil qrupunun güclü orto- və para-oriendant olması səbəbindən fenolun alkilləşmə məhsullarının daha geniş və müxtəlif sahələrdə istifadəsinə imkan yaradır [1-5].

Fenolun aromatik həlqəsinə tsikloalkil qrupu daxil etməklə onun polyarlığı artmış olur və bu hər hansı polyar mühitdə həllolmanın güclənməsinə səbəb olur.

Son zamanlar, tərkibində müxtəlif

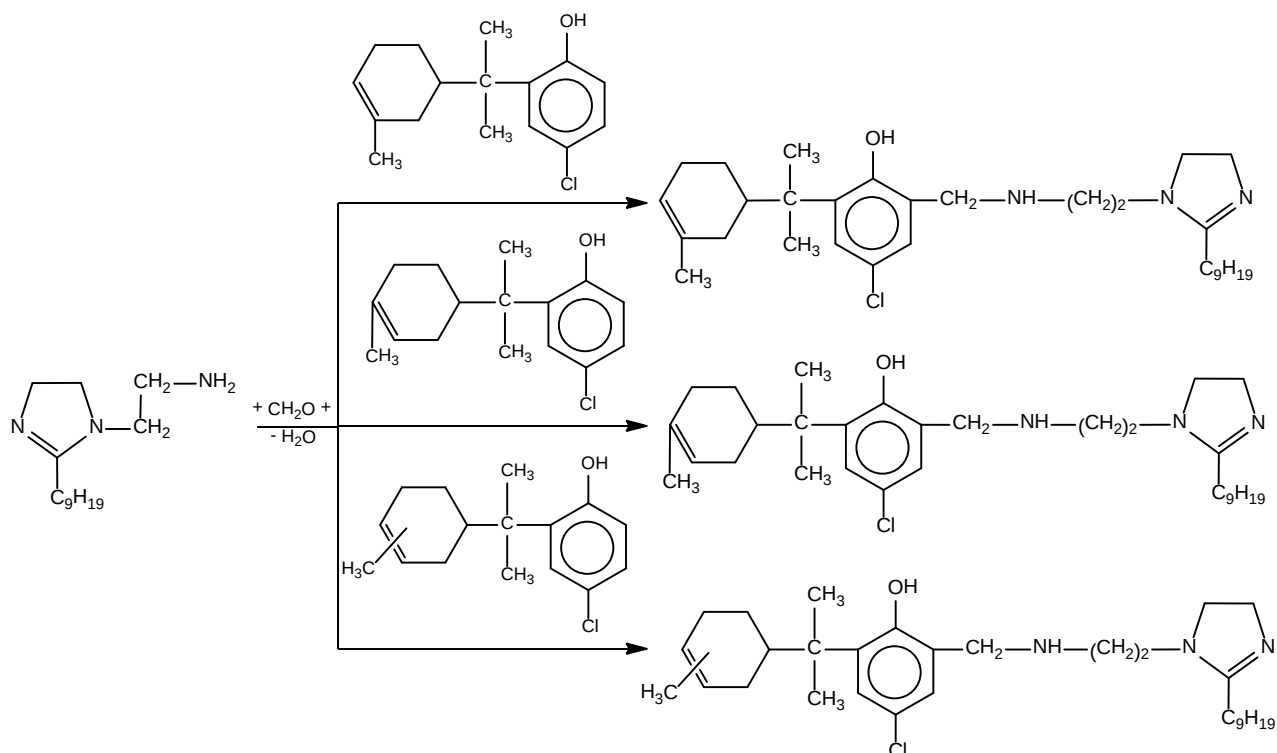
fragmentlər saxlayan kimyəvi birləşmələrin sintezinə və istifadəsinə daha tez-tez rast gəlinir. Onların ən mühüm üstünlüyü polifunksional xassələrə malik olmaqla, istifadə olunduqları obyektlərin eyni zamanda bir neçə göstəricilərini yaxşılaşdırmasıdır.

Təqdim olunan işdə 2-[3(4)-metiltikloheksen-3-il-izopropil]-4-xlorfenolların formaldehid və aminoetilnonilimidazolinlə aminometilləşmə reaksiyaları nəticəsində Mannix əsaslarının-2-hidroksi-3-[3(4)-metiltikloheksen-3-il-izopropil]-5-xlorbenzilaminoetilnonilimidazolinlərin sintezindən bəhs edilir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

2-(Metiltikloheksenilizopropil)-4-xlorfenolların formaldehid və aminoetilno-

nilimidazolinlə qarşılıqlı təsir reaksiyalarını aşağıdakı sxem üzrə göstərmək olar:



Aminometilləşmə reaksiyalarının həyata keçirilməsi üçün ilkin xammal kimi 2-[3(4)-metilsikloheksen-3-il-izopropil]-4-xlorfenollardan, formaldehiddən (30%-li məhlulu) və aminoetilnonilimidazolidən istifadə olunmuşdur.

2-[3(4)-Metilsikloheksen-3-il-izopropil]-4-xlorfenollar para-xlorfenolun KU-23 katalizatoru iştirakında izoprenin tsiklodimerləri ilə alkilləşmə reaksiyalarından alınmışdır [6].

2-Hidroksi-3-(metilsikloheksenilizopropil)-5-xlorbenzilaminoetilnonilimidazolinlər 2-(metilsikloalkil)-4-xlorfenolların formaldehid və aminlə 1:1:1 mol nisbətlərində qarşılıqlı təsir reaksiyaları nəticəsində alınır.

Qarışdırıcı, termometr və damcı qığı ilə təchiz olunmuş üçboğazlı kolbaya hesablanmış miqdarda 2-tsikloalkil-4-xlorfenol, aminoetilnonilimidazolin və benzol doldurulub qızdırılır. Reaksiya qarışığının temperaturu 40°C -yə çatdıqda onun üzərinə 30%-li formaldehid məhlulu əlavə olunur. Sonra qarışığın temperaturu 80°C -yə qaldırılır və bu temperaturda qarışdırılma 2 saat davam etdirilir. Alınmış reaksiya məhsulu reaksiyaya girməyən formaldehiddən azad olmaq üçün su ilə yuyulur. Alınmış məhlul tsikloalkilfenoldan təmizlənmək üçün turş duzuna keçirilir. Sonra

aminin turş duzu NH_4OH -ın qatı məhlulu ilə işlənir və sərbəst amin birləşməsi ayrılır. Alınmış amin sudan benzol vasitəsilə ekstraksiya ilə ayrılır. Benzol ayrıldıqdan sonra qalıq vakuumda rektifikasiyaya uğradılır və alınmış aminlərin fiziki-kimyəvi xassələri və kimyəvi quruluşları təyin olunur.

Reaksiya üçün götürülmüş ilkin xammalların – 2-(tsikloalkil)-4-xlorfenolların xromatoqrafik analizi JIXM-72 xromatoqrafında aparılıb. Kalonkanın uzunluğu – 2 m, bərk daşıyıcı – xromaton-N-AW-DMC (turşu ilə yuyulub dimetilxlorasilanla silanlaşdırılmış) fraksiya 0.2 ± 0.25 mm. Hərəkətsiz faza – 5%-li SE-30 metilsiloksan elastomeri. Kalonun ilkin temperaturu 50°C , son – 280°C , helium qazının sürəti – 50 ml/dəq, buxarlandırıcının temperaturu – 300°C , diaqram lentinin sürəti – 60 mm/saat.

Sintez olunmuş maddələrin quruluşları İQ, NMR ^1H və ^{13}C analiz üsulları ilə təyin edilmişdir. İQ spektrlər Almaniyanın “Bruker” firması tərəfindən istehsal olunan “ALPA İQ-Furye” spektrometrində, ^1H və ^{13}C NMR spektrləri Bruker TOP SPİN cihazında uyğun olaraq 300.10 MHz tezliklərdə aseton – d_6 , D_2O , CDCl_3 və CCl_3 həlledicilərində çəkilməmişdir.

2-Hidroksi-3-(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)-5-xlorbenzilaminoetil-nonilimidazolinin(1) sintezi

Üçboğazlı kolbaya 66.0 q 2-(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)-4-xlorfenol, 60.0 q aminoetilnonilimidazolin və 66.0 q benzol tökülüb qızdırılır. Reaksiyanın temperaturu 40°C-yə çatdıqda qarışığın üzərinə 25.0 q 30%-li formaldehid məhlulu əlavə olunur. Reaksiyanın sonrakı mərhələsi yuxarıda göstərilən metodika üzrə aparılır.

Məqsədli məhsulun çıxımı götürülən ilkin xammala görə 77.8% təşkil edir. Onun fiziki-kimyəvi göstəriciləri 1 saylı cədvəldə verilir.

Sintez olunmuş amin [1]-in ^1H NMR spektrində aşağıdakı siqnallar müşahidə olunur: maddənin tsiklen quruluşu $\delta=1.35\text{-}1.6$ m.h. zolağında, CH_3 qrupunun siqnalı $\delta=0.9\text{-}1.1$ m.h. Aromatik nüvənin protonları $\delta=6.75$ m.h., aromatik nüvəyə birləşmiş hidrosil qrupunun protonu $\delta=6.5$ m.h. zolaqlarında, tsikloheksen həlqəsinin $\text{C}=\text{C}$ rabitəsi zəif intensivlikli $\delta=5.2\text{-}5.4$ m.h. multiplet şəklində, NH -qrupunun protonu $\delta=3.60$ m.h. rezonans siqnal, $-\text{CH}_2-$ radikalının protonu $\delta=4.70$ m.h. zolaqlarında müşahidə olunmuşdur.

2-Hidroksi-3-(3-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)-5-xlorbenzilaminoetilnonilimidazolinin İQ spektrində aşağıda göstərilən qruplar aşkar edilmişdir: $3100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ zolağında OH qrupu, 1380 cm^{-1} – CH_3 qrupu, aromatik həlqənin $\text{C}=\text{C}$ rabitəsi 1630 cm^{-1} , naften həlqəsinin sürüşməsi 830 və 880 cm^{-1} zolaqlarında müşahidə olunur. Benzol həlqəsinin para-əvəzlənməsi 828 , 1240 , 1590 ,

1610 və 390 cm^{-1} ; NH - qrupu 3050 cm^{-1} ; $\text{C}-\text{N}$ 1094 , 1100 , 1120 , 1300 cm^{-1} zolaqlarında aşkar olunmuşdur.

Beləliklə, amin [1]-in ^1H NMR və İQ spektrlərinin analizinin nəticələri onun kimyəvi strukturunun təsdiq olunduğunu göstərir.

2-Hidroksi-3-(4-metiltsikloheksen-3-il-izopropil)-5-xlorbenzilaminoetilnonilimidazolinin (2)sintezi

Kolbaya 66.0 q 2-(4-metiltsikloheksenil)-4-metilfenol, 60.0 q aminoetilnonilimidazolin, 66.0 q benzol əlavə olunub qızdırılır. 40°C temperaturda qarışığın üzərinə 25.0 q 30%-li formaldehid məhlulu əlavə olunur. Təcrübənin sonrakı mərhələsi yuxarıda göstərilən metodika üzrə aparılır.

Məqsədli məhsul aşağı təzyiqdə rektifikasiyadan sonra 69.2% (götürülən ilkin xammala görə) çıxımla alınır və fiziki-kimyəvi xassələri 1 saylı cədvəldə verilir.

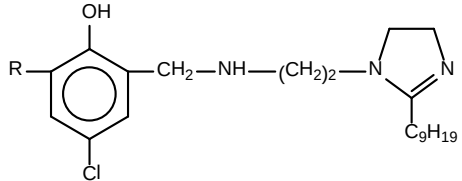
Amin (2)-nin İQ və ^1H NMR spektrləri amin [1]-in spektrlərinə uyğundur.

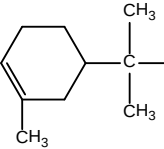
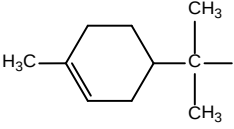
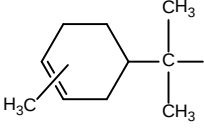
2-Hidroksi-3-[3(4)-metiltsikloheksen-3-il-izopropil]-5-xlorbenzilaminoetilnonilimidazolinin (3)sintezi

Amin (3)-ün sintezi yuxarıda göstərilən təcrübələrə uyğun aparılmışdır. Rektifikasiyadan sonra məqsədli məhsul 73.2% çıxımla alınmışdır. Maddənin spektrləri əvvəlki aminlərin spektrlərinə uyğundur.

Sintez olunmuş 2-hidroksi-3-[3(4)-metiltsikloheksen-3-il-izopropil]-5-xlorbenzilaminoetilnonilimidazolinlərin fiziki-kimyəvi xassələri 1 saylı cədvəldə verilir.

Cədvəl 1. 2-Hidroksi-3-(metiltsikloheksenilizopropil)-5-xlorbenzilaminoetilnonilimidazolinlərin fiziki-kimyəvi xassələri

	$T_{\text{qayn.}}^{\circ\text{C}}$ (666.5 Pa)	n_{D}^{20}	ρ_4^{40}	M.k.	Hesablamb, % Tapılıb, %		
					C	H	N
R =	240-243	1.7435	1.1735	517	$\frac{71.9}{71.5}$	$\frac{10.1}{9.8}$	$\frac{8.1}{7.7}$

 $C_{31}H_{52}N_3OCl$							
 $C_{31}H_{52}N_3OCl$	245-247	1.7678	1.2314	517	$\frac{71.9}{71.4}$	$\frac{10.1}{9.6}$	$\frac{8.1}{7.5}$
 $C_{31}H_{52}N_3OCl$	240-250	1.7506	1.2075	517	$\frac{71.9}{71.7}$	$\frac{10.1}{9.7}$	$\frac{8.1}{7.6}$

NƏTİCƏ

2-[3(4)-metilsikloheksen-3-il-izopropil]-4-xlorfenolların formaldehid və amino-etilnonilimidazolinlə qarşılıqlı təsirindən 69.2-

77.8% (götürülən ilkin xammala görə) çıxımla Mannix əsasları alınmışdır.

REFERENCES

1. Chukicheva I.Ju., Kuchin A.V. Natural and synthetic terpenophenols. *Rossiyskij himicheskiy zhurnal - Russian Journal of General Chemistry*. 2004, vol. 28, no. 3, pp. 21-37.
2. Korenev K.D., Zavorotnyj V.A., Lagutina T.A. In search of catalyst for alkylation of phenols by olefines. *Himija i tehnologija topliv i masel. - Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2003, no.1, pp. 61-65. (In Russian).
3. Azimova R.K., Azizov A.G., Rasulov Ch.K. Catalytic alkylation of phenol by isoprene cyclodimers. *Azərbaycan Kimya Jurnalı - Azerb.chem.journal*. 2009, no. 1, pp.108-112.
4. Czaplicka M. Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment. *Science of the Total Environment*. 2004, vol. 322, no.1-3, pp. 21-39.
5. Grigg R., Kongkathip N., Kongkathip B., Luangkamin S., H.Ali Dondas. Palladium catalysed reaction of allene with phenols. Phenoxymethyl-1,3-dienes and their further reactions. *Tetrahedron*. 2001, vol. 57, no. 37, pp. 7965-7978.
6. Shahmuradov S.T., Nazarov İ.K., Rasulov Ch.K. The catalytic cycloalkylation reactions of para-chlorophenol with isoprene cyclodimers. *Journal of Qafqaz University*. 2015, vol. 3, no. 2, pp. 165-172.

SYNTHESIS OF 2-HYDROXY-3-(METHYLCYCLOHEXENYLISOPROPYL) -5-CHLOROBENZYLAMINOETHYLNONYLIMIDAZOLINES

Z.Z. Aghamaliyev

*Institute of Petrochemical Processes named after. Yu.Mamedaliyev
Khojali pr., 30, Baku AZ1025, Azerbaijan Republic; e-mail: zaur_agamaliyev@hotmail.com*

The article deals with the synthesis of 2-hydroxy-3-[3(4)-methylcyclohexen-3-yl-isopropyl]-5-chlorobenzyl aminoethyl nonyl imidazoline as a result of interaction reactions of 2-(methyl-

cyclohexenylisopropyl)-4-chlorphenols with formaldehyde and aminoethyl nonyl imidazoline. The aminomethylation reactions have been carried out at a temperature of 80°C within 2 hours with the participation of solvent (benzene). 2-Hydroxy-3-(methylcyclohexen-3-yl-isopropyl)-5-chlorobenzyl aminoethyl nonyl imidazolines are obtained with yield 69.2-77.8% (as calculated per starting material) due to the interaction reactions of 2-(methylcycloalkyl)-4-chlorophenols with formaldehyde and amine at 1:1:1 mole ratio.

Keywords: 2-methylcycloalkyl-4-chlorphenol, formaldehyde, imidazoline, aminomethylation, Mannich base.

СИНТЕЗ 2-ГИДРОКСИ-3-(МЕТИЛЦИКЛОГЕКСЕНИЛИЗОПРОПИЛ)-5-ХЛОР-БЕНЗИЛАМИНОЭТИЛНОНИЛИМИДАЗОЛИНОВ

3.3. Агамалиев

*Институт нефтехимических процессов им акад. Ю. Мамедалиева
Национальной АН Азербайджана
AZ 1025 Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: zaur_agamaliyev@hotmail.com*

В статье сообщается о синтезе 2-гидрокси-3-[3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил]-5-хлорбензиламиноэтилнонилимидазолинов в результате реакции взаимодействия 2-(метилциклогексенизопропил)-4-хлорфенолов с формальдегидом и аминоэтилнонилимидозалином. Реакции аминометилирования были выполнены при температуре 80 °С в течение 2 часов с участием растворителя (бензол). 2-Гидрокси-3-(метилциклогексенизопропил)-5-хлорбензиламиноэтилнонилимидазолины получают с выходом 69.2-77.8% (в расчете на исходное сырье) в результате реакции взаимодействия 2-(метилциклоалкил)-4-хлорфенолов с формальдегидом и амином в мольном соотношении 1:1:1.

Ключевые слова: 2-метилциклоалкил-4-хлорфенол, формальдегид, имидазолин, аминометилирование, основания Манниха.