

UOT 547.425:547.464:547.569

2-HİDROKSİ-3-(METİLTİKLOHEKSENİLİZOPROPİL)-5-XLOR-BENZİLAMİNOETİLNİLİMİDAZOLİNLERİN 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.

Məqələdə 2-(metilsikloheksenilizopropil)-4-xlorfenolların formaldehid və aminoetilnilimidazolinnə qarşılıqlı təsir reaksiyaları nəticəsində 2-hidroksi-3-[3(4)-metilsikloheksen-3-il-izopropil]-5-xlorbenzilaminoetilnilimidazolinnin sintezindən bəhs edilir. Aminometilləşmə reaksiyaları 80°C temperaturda, 2 saat müddətində həlledici (benzol) iştirakında həyata keçirilmişdir. 2-Hidroksi-3-(metilsikloheksenil-izopropil)-5-xlorbenzilaminoetilnilimidazolinnin 2-(metilsikloalkil)-4-xlorfenolların formaldehid və aminlə 1:1:1 mol nisbətlərində qarşılıqlı təsir reaksiyaları nəticəsində alınır. 2-[3(4)-Metilsikloheksen-3-il-izopropil]-4-xlorfenolların formaldehid və aminoetilnilimidazolinnə qarşılıqlı təsirdən 69.2-77.8% (götürülən ilkin xammala görə) çıxımla Mannix əsasları alınmışdır.

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

GİRİŞ

Fenolun molekulu aromatik həlqənin olması onun termostabiliyından, hidroksil qrupunun olması isə onun spirtlərin hidroksil qrupundan fərqli yüksək polyarlığından xəbər verir; eyni zamanda hidroksil qrupunun güclü orto- və para-orientat olması səbəbindən fenolun alkiləşmə 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

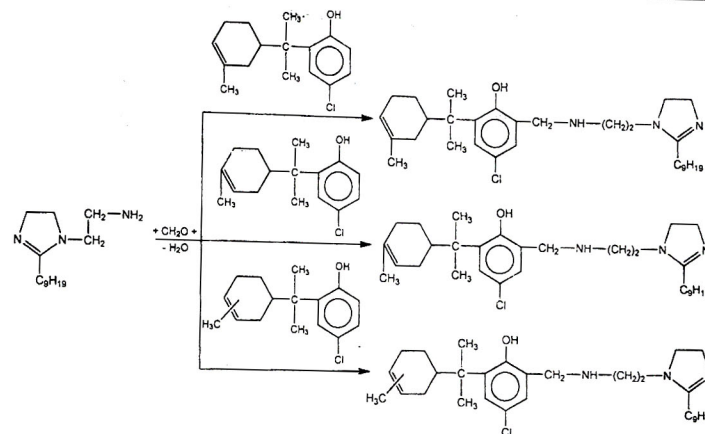
fraqmentlər saxlayan kimyəvi birləşmələrin sintezinə və istifadəsinə daha tez-tez rast gəlinir. Onların ən mühüm üstünlüyü polifunksional xassələrə malik olmaqla, istifadə olunduqları obyektlərin eyni zamanda bir neçə göstəricilərini yaxşılaşdırmasıdır.

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

TƏCRÜBİ HİSSƏ

2-(Metilsikloheksenilizopropil)-4-xlorfenolların formaldehid və aminoetilnil-

nilimidazolinnə 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 aminoetilnilimidazolindən istifadə olunmuşdur.

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

2-Hidroksi-3-(metilsikloheksenilizopropil)-5-xlorbenzilaminoetilnilimidazolinnin 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, aminoetilnilimidazolinnə 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 tsikloalkilfenoldən təmizlənmək üçün turş duzuna keçirilir. Sonra

aminin turş duzu NH₄OH-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. Kalonun uzunluğu – 2 m. bərk daşıyıcı – xromaton-N-AW-DMC (turşu ilə yuyulub dimetilxlorosilanlaşdırılmış) 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 ¹³C analiz üsulları ilə təyin edilmişdir. İQ spektrlər Almaniyanın "Bruker" firması tərəfindən istehsal olunan "ALPA İQ-Furye" spektrometridə, ¹H və ¹³C NMR spektrləri Bruker TOP SPIN cihazında uyğun olaraq 300.10 MHz tezliklərdə aseton – d₆, D₂O, CDCl₃ və CCl₄ həlledicilərində çəkilmişdir.

2-Hidroksi-3-(3-metilsikloheksen-3-il-izopropil)-5-xlorbenzilaminoetilnonilimidazolinin(1)sintezi

Üçboğazlı kolbaya 66.0 q 2-(3-metilsikloheksen-3-il-izopropil)-4-xlorfenol, 60.0 q aminoetilnonilimidazolin və 66.0 q benzol töküldül qızdırılır. Reaksiyanın temperaturu 40°C-yə çatdıqda qarışıqın 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]-in¹H NMR spektrində aşağıdakı siqnaillər müşahidə olunur: maddənin tsiklen quruluşu δ=1.35-1.6 m.h. zolağında, CH₃ qrupunun siqnalı δ=0.9-1.1 m.h. Aromatik nüvənin protonları δ=6.75 m.h., aromatik nüvəyə birləşmiş hidroksil qrupunun protonu δ=6.5 m.h. zolaqlarında, tsikloheksen həlqəsinin C=C rəbətisi zəif intensivlikli δ=5.2-5.4 m.h. multiplet şəklində, NH₂-qrupunun protonu δ=3.60 m.h. rezonans siqnal. -CH₂- radikalının protonu δ=4.70 m.h. zolaqlarında müşahidə olunmuşdur.

2-Hidroksi-3-(3-metilsikloheksen-3-il-izopropil)-5-xlorbenzilaminoetilnonilimidazolinin IQ spektrində aşağıda göstərilən qruplar aşkar edilmişdir: 3100-3500 sm⁻¹ zolağında OH qrupu, 1380 sm⁻¹ - CH₃ qrupu, aromatik həlqənin C=C rəbətisi 1630 sm⁻¹ naftən həlqəsinin sürüşməsi 830 və 880 sm⁻¹ zolaqlarında müşahidə olunur. Benzol həlqəsinin para-əvəzlənməsi 828, 1240, 1590,

1610 və 390 sm⁻¹; NH- qrupu 3050 sm⁻¹; C-N 1094, 1100, 1120, 1300 sm⁻¹ zolaqlarında aşkar olunmuşdur.

Beləliklə, amin [1]-in¹H NMR və IQ spektrlərinin analizinin nəticələri onun kimyəvi strukturunun təsdiq olunduğunu göstərir.

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

Kolbaya 66.0 q 2-(4-metilsikloheksenil)-4-metilfenol, 60.0 q aminoetilnonilimidazolin, 66.0 q benzol əlavə olunub qızdırılır. 40°C temperaturda qarışıqın üzərinə 25.0 q 30%-li formaldehid məhlulu əlavə olunur. Təcürənin 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 IQ və ¹H NMR spektrləri amin [1]-in spektrlərinə uyğundur.

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

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

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

Cədvəl 1.2-Hidroksi-3-(metilsikloheksenilizopropil)-5-xlorbenzilaminoetilnonilimidazolinlərin fiziki-kimyəvi xassələri

R =	T _{qaym.} , °C (666.5 Pa)	n _D ²⁰	ρ ₄ ⁴⁰	M.k.	Hesablamb, % Tapılıb, %		
					C	H	N
	240-243	1.7435	1.1735	517	71.9 71.5	10.1 9.8	8.1 7.7

	245-247	1.7678	1.2314	517	71.9 71.4	10.1 9.6	8.1 7.5	
	240-250	1.7506	1.2075	517	71.9 71.7	10.1 9.7	8.1 7.6	

NƏTİCƏ

2-[3(4)-metilsikloheksen-3-il-izopropil]-4-xlorfenolların formaldehid və amino-Mannix əsasları alınmışdır.

REFERENCES

1. Chukicheva I.Ju., Kuchin A.V. Natural and synthetic terpenophenols. *Rossijski jhimicheskiy 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 tehnologijato pliv 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 isoprenocyclodimers. *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.AliDondas. Palladium catalysed reaction of allene with phenols. Phenoxymethyl-1,3-dienes and their further reactions. *Tetraedron*. 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
Khajali 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 aminoethylnonylimidazolin as a result of interaction reactions of 2-(methyl-

cyclohexenylisopropyl)-4-chlorphenols with formaldehyde and aminoethylnonylimidazoline. The aminomethylation reactions have been carried out at a temperature of 80°C with in 2 hours with the participation of solvent (benzene). 2-Hydroxy-3-(methylcyclohexen-3-yl-isopropyl)-5-chlorobenzyl aminoethylnonylimidazolines are obtained with yield 69.2-77.8% (as calculated per starting material) du et other interacti on 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_agamaliev@hotmail.com

В статье сообщается о синтезе 2-гидрокси-3-[3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил]-5-хлорбензиламиноэтилнонимидазолинов в результате реакции взаимодействия 2-(метилциклогексенилизопропил)-4-хлорфенолов с формальдегидом и аминоэтилнонимидозалином. Реакции аминометилирования были выполнены при температуре 80 °С в течение 2 часов с участием растворителя (бензол). 2-Гидрокси-3-(метилциклогексенилизопропил)-5-хлорбензиламиноэтилнонимидазолины 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.