

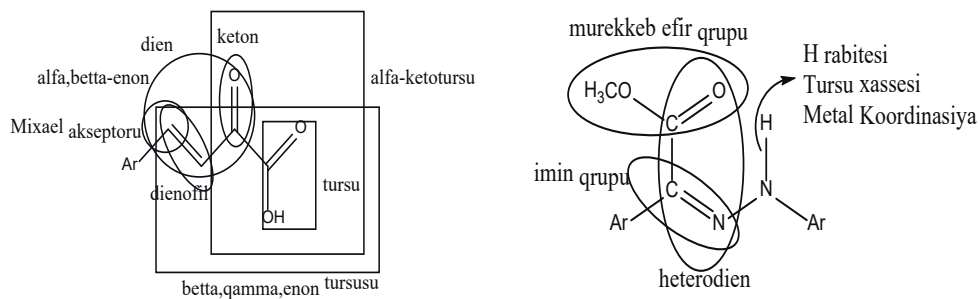
UOT 547.538.141:547.539

**DİXLORDİAZADİENLƏR ƏSASINDA POLİFUNKSIONAL  
α-KETOEFİRLƏRİNİN  
ARILHİDRAZON TÖRƏMƏLƏRİNİN SİNTEZİ****Ə.Ə.BABAZADƏ***Bakı Dövlət Universiteti**aliyarbabazade5@gmail.com*

*Katalitik olefinləşmə reaksiyası şəraitində fenilhidrazonların polihalogenmetallarla reaksiyasından sintez edilmiş dihalogendiazadienlər tərkibində qoşulmuş heterodien sisteminin, nukleofillərlə əvəz oluna biləcək heminal dihalogen atomlarının olması onların üzvi sintez baxımından nə qədər əhəmiyyətli sinton olduğunu göstərir. Dixlordiazadienlərin  $\text{NaN}_3$ -lə reaksiyasından triazolların alınmasını, xüsusilə qeyd etmək olar. Dixlordiazabutadienlərin solvoliz reaksiyalarından  $\alpha$ -ketoefirlərinin aril-hidrozo törəmələrinin E/Z izomerləri alınmışdır. Sintez edilmiş **E** və **Z** izomerlər kalonka xromatoqrafiyası vasitəsilə bir-birindən ayrılmış və onların quruluşu NMR metodu ilə müəyyən edilmişdir. Z-izomerdə molekuldaxili hidrogen rabitəsinin olması ilə əlaqədar olaraq NH hidrogen atomunun signalının zəif sahəyə sürüşməsi müşahidə edilmişdir ki, bu da RQA metodu ilə bir daha təsdiqlənmişdir. Bu tip birləşmələrin elmin müxtəlif sahələrində geniş tətbiq olunduğunu nəzərə alsaq, bu metodun üzvi sintez baxımından əhəmiyyətli bir reaksiya olduğunu söyləmək olar.*

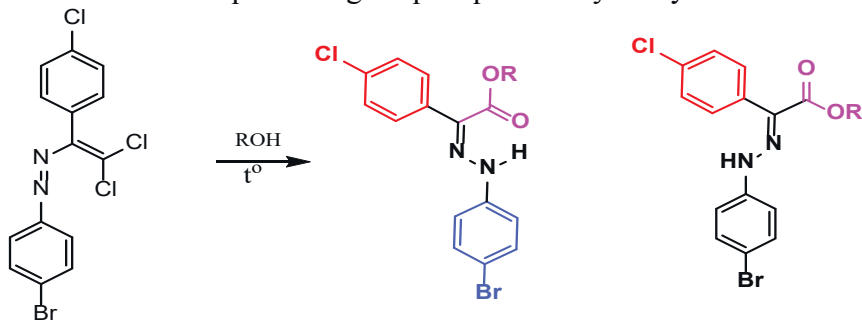
**Açar sözlər:** dixlordiazabutadien,  $\alpha$ -keto efirlər, aril hidrazonlar

Üzvi sintezdə polifunksional birləşmələrin sintez edilməsi daim diqqət mərkəzində olmuşdur. Belə ki, polifunksional birləşmələrin müxtəlif istiqamətlərdə reaksiyalara daxil olması onların sintezini daima aktual etmişdir. Misal olaraq Ariliden Piroüzüm Turşusu (APT) əsasında müxtəlif istiqamətlərdə aparılan sintezləri göstərmək olar. Əsasən də APT özünü Mixael akseptorları,  $\alpha$ , $\beta$ -enonlar, alkenlər, dienofillər, heterodienlər, ketonlar, karbon turşuları,  $\alpha$ -keto turşular,  $\beta$ , $\gamma$ -enon turşuları və s. kimi göstərilir. Bu xüsusiyyətlər qeyd etdiyimiz kimi, APT-lərdən müxtəlif reaksiyaların gedişatını planlaşdırmağa, xiral heterotsiklik birləşmələrin, ümumiyyətlə, çətin əldə oluna bilən birləşmələrin sintezinə yol açır [38-39]. Məhz bu baxımdan da tərəfimizdən  $\alpha$ -ketoturşularının mürəkkəb efirlərinin ariləvəzli hidrazonlarının bir mərhələ də sintez edilməsi üzvi sintez baxımından çox mühüm bir reaksiya hesab edilə bilər. APT ilə  $\alpha$ -ketoturşusunun efirlərinin aril-hidrazonlarının quruluş xüsusiyyətlərindən irəli gələn müxtəlif reaksiya qabiliyyətləri aşağıdakı şəkildən asanlıqla görmək olar (şəkil 1).



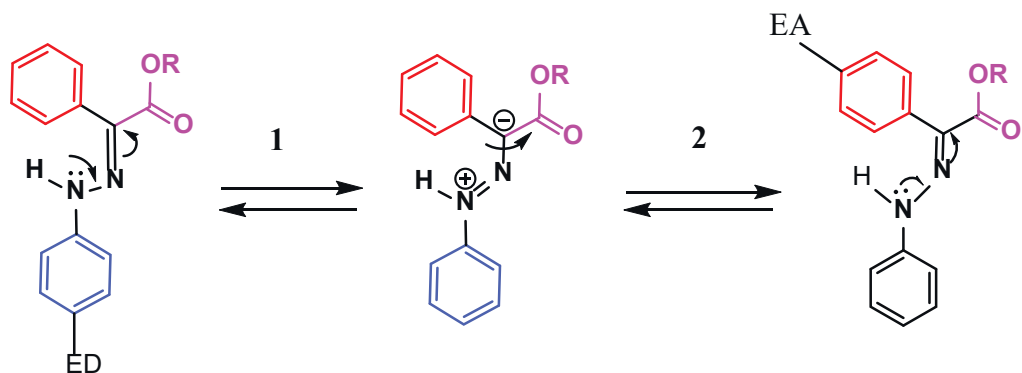
**Şəkil 1.** APT ilə  $\alpha$ -ketotürşusunun mürəkkəb efirlərinin aril-hidrazonlarının quruluş xüsusiyyətləri.

Şəkil 1-dən görüldüyü kimi tərəfimizdən dioxordiazabutadienlərin spirt mühitində solvoliz reaksiyasından sintez edilən  $\alpha$ -ketotürşusunun mürəkkəb efirlərinin aril-hidrazonları öz quruluş xüsusiyyətləri ilə heç də APT-dən geri qalmır. Belə ki, quruluştan da görüldüyü kimi  $\alpha$ -keto türşusunun efirlərinin arilhidrazonlarının tərkibində qoşulmuş heterodien sistemi, imin qrupu, tursu xassəyə malik olan aminin H atomu, mürəkkəb efir qrupu, hidrazin və aldehid fraqmentlərində benzol halqalarında elektrodonor (ED) və elektroakseptor (EA) qruplarının olması onun polifunksional birləşmə kimi üzvi sintezdə əlverişli sinton kimi tətbiq olunacağını qabaqcadan söyləməyə imkan verir.



**Sxem 1.** Dihalogendiazadienlərdən  $\alpha$ -keto türşusunun efirlərinin arilhidrazonlarının E və Z izomerlərinin sintezi ( $R=CH_3, C_2H_5$ ).

Bu reaksiyanın özəl xüsusiyyətlərindən biri də odur ki, reaksiya zamanı hər iki izomerin E /Z (Kalonka xromatoqrafiyası ilə əsasən Z izomerin ayrılması üstünlük təşkil edir) alınmasıdır. Son illərdə bu tip hidrazonlardan elmin müxtəlif sahələrində geniş tətbiq edilməsi barədə aparılan elmi-tədqiqat işlərinin nəticələri bu sintez metodunun nə qədər əhəmiyyətli olduğunu bir daha göstərir [14-31]. Misal olaraq yeni fotoxromik birləşmələrin alınmasından bəhs edən nəticələri xüsusilə qeyd etmək olar. Burada hidrazonların əsasən “Fotodəyişdirici açar” rolundan bəhs edilmişdir [40]. Xüsusi olaraq benzol halqasında olan həm ED, həm də EA qruplarının E/Z izomerlərin bir-birinə keçid sürətinin artırılmasına təsiri daha geniş tədqiq edilmişdir (sxem 2).



**Sxem 2.**  $\alpha$ - keto turşusunun efirlərinin arilhidrazonlarının E və Z izomerlərinin bir-birinə keçidi

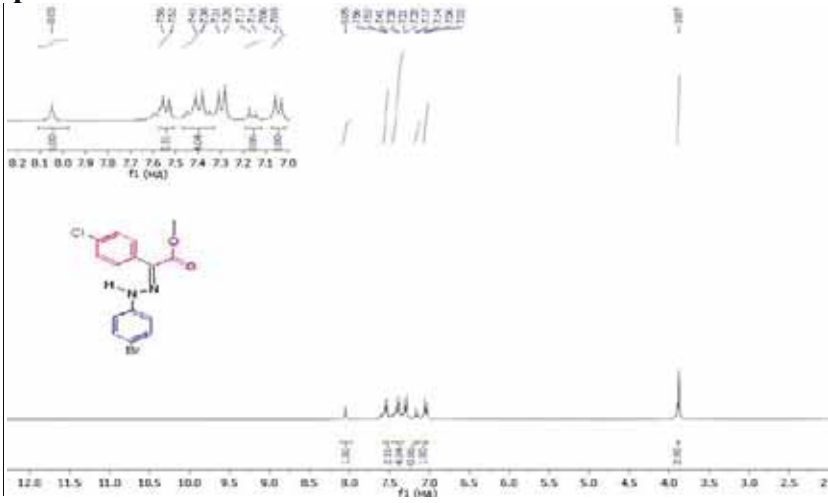
Sxemdən də görüldüyü kimi burada fenilhidrazin fraqmentinə sol şəkildə göstərildiyi kimi ED qruplar daxil etsək, bu zaman ED qruplar benzol nüvəsində elektron sıxlığını artıracaq bunun nəticəsində də hidrazin fraqmentindəki azot atomunun elektron cütünü aldehid qrupunun benzol nüvəsi tərəfindən mənimsənilməsi prosesi asan baş verəcək və qoşulma prosesi gedəcəkdir. Nəticədə birinci keçidin baş verməsi asan olacaqdır. Aldehid qrupundakı benzol nüvəsinə EA qruplar daxil etsək bu zaman EA qrupun elektron sıxlığını özünə çəkməsi nəticəsində hidrazin fraqmentindəki azot atomunun elektron cütü qoşulma prosesində iştirak edərək 2-ci keçidin baş verməsini asanlaşdıracaqdır.

Quruluşdan da görüldüyü kimi  $\alpha$ - ketoturşu efirlərinin hidrozotörəmələrinə fenilsirkə turşusunun törəməsi kimi də baxmaq olar. Qeyd edək ki, tibb sahəsində dərman preparatları kimi fenilsirkə turşusunun törəmələri (benzilpenisilin, ampicilinamoksisilin, buprofen, diklofenak, voltaren, flurbiprofeni) bakteriya, göbələk və virus əleyhinə geniş tətbiq olunur. Məhz bunları nəzərə alsaq sintez etdiyimiz birləşmələrin müxtəlif sinif birləşmələrin alınmasında ilkin birləşmə kimi tətbiq olunması ilə yanaşı həm də bioloji aktiv birləşmələr kimi istifadə oluna bilər. Xüsusilə  $\alpha$ - ketoefirlərin əlverişli intermedaitlar kimi aminoturşularının, nuklein turşularının və karbohidratların biosintezində istifadə edilməsini qeyd etmək olar [14].

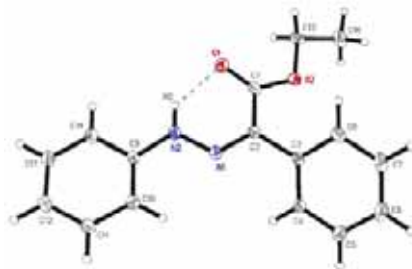
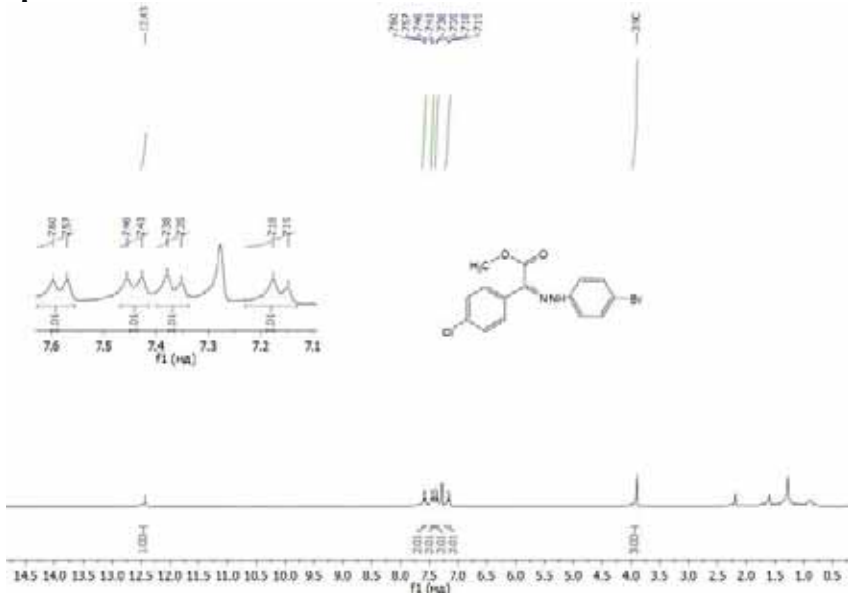
Qeyd etdiyimiz kimi sintez edilmiş E və Z izomerlər kalonka xromatoqrafiyası vasitəsilə bir-birindən ayrılmış və onların quruluşu NMR və RQA metodları ilə təsdiqlənmişdir (spektr 1-2).

Spektrlərdən də görüldüyü kimi imin qrupunun H atomunun Z izomerdə hidrogen rabitəsi yaratması hesabına onun siqnalı E izomerdən fərqli olaraq daha zəif sahəyə sürüşərək 12,5 m.h-də müşahidə edilmişdir. Hidrogen rabitəsinin mövcudluğu RQA metodu vasitəsilə də bir daha təsdiqlənmişdir [37].

### Spektr 1



### Spektr 2.



Şək. 2.6.10. Etil-(Z)-2-fenil-2-(2-fenil-hidrazon) asetatın molekulyar quruluşu.

Bu maddələr, həmçinin bir sıra bakterial infeksiyaların müalicəsində istifadə edilən antibiotiklərdir. Buraya sətəlcəm, boğaz ağrısı, sifilis, nekrotizan enterokolit, difteriya, qaz qanqrenası, leptospiroz, selülit və tetanoz daxildir. Bu strukturda olan maddələr seriyası olduqca genişdir.

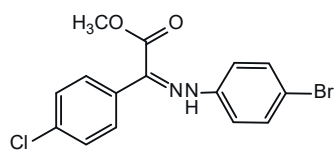
Beləliklə, dixlordiazabutadienlərin solvoliz reaksiyalarından yüksək çıxımda  $\alpha$ -ketoefirlərinin aril-hidrozo törəmələrinin **E/Z** izomerləri sintez edilmiş və onların quruluşu **NMR** və **RQA** metodu ilə təsdiq edilmişdir. Bu tip birləşmələrin elmin mütəlif sahələrində geniş tətbiq olunduğunu nəzərə alsaq, bu metodun üzvi sintez baxımından əhəmiyyətli bir reaksiya olduğunu görmək olar. Eyni zamanda onların bioloji aktiv birləşmələr kimi tətbiq ediləcəyini söyləmək olar.

### Təcrübi hissə

NMR  $^1\text{H}$  və  $^{13}\text{C}$  spektrləri Bruker Avance 300 (iş tezliyi uyğun olaraq 300 MHz spektromerində  $\text{CDCl}_3$  və DMSO-da qeydə alınmışdır. Daxili standart kimi  $\text{SiMe}_4$  istifadə edilmişdir. NTX Silufol lövhəsində UB-254-də aparılmış, əmələ gəlmiş ləkələrin aydın görünməsi üçün isə turşulaşdırılmış  $\text{KMnO}_4$  məhlulundan və UB lampası şüalarından istifadə edilmişdir. Kalonka xromatoqrafiyası Merk firmasının (63-200) silikogelində aparılmışdır. Elementar analizi analizator Carlo Erba 1108-də aparılmışdır.

### Metil, Etil (Z)-2-(2-(4-bromfenil)hidraziniliden)-2-(4-xlorofenil)asetat və Metil (E)-2-(2-(4-bromfenil)hidraziniliden)-2-(4-xlorofenil)asetatların sintezinin ümumi metodikası

10 mg 1.1-dixlor diazadien götürülür və 30 ml etanol məhlulunda 2 saat müddətində maqnit qarışdırıcı vasitəsi ilə temperaturda qarışdırılır. Təyin olunmuş müddət bittikdən sonra məhlul rotorla qovulur. Kalonka xromatoqrafiyası vasitəsi ilə reaksiya məhsulları ayrı-ayrılıqda seçilir. Bunun üçün istifadə edilmiş elementlər dimetilxlorid və n-heksan (1:1), dimetilxlorid və etanoldur. Nazik təbəqəli xromatoqrafiya ilə ayırd edilən əsas reaksiya məhsulu olan fraksiyalar toplanaraq yenidən rotorda buxarlandırılır və çıxım hesablanır.

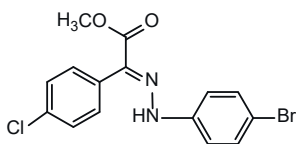


Methyl (Z)-2-(2-(4-bromophenyl)hydrazineylidene)-2-(4-chlorophenyl)acetate. 1-(4-bromophenyl)-2-(2,2-dichloro-1-(4-chlorophenyl)vinyl)diazene-in  $\text{CH}_3\text{OH}$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Sarı rəngli bərk maddədir. Çıxım 42%,  $T_{\text{sr}}=109^\circ\text{C}$ . Analitik hesablanmış

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{BrClN}_2\text{O}_2$  ( $M=367,63$ )

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Chloroform-d, ppm)  $\delta$  12.43 (s, 1H, NH), 7.58 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H, arom), 7.44 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H, arom), 7.37 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H, arom), 7.16 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H, arom), 3.90 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Chloroform-d)  $\delta$  132.34, 132.29, 129.91, 129.88, 128.20, 128.15, 115.92, 63.76, 52.02, 29.72.

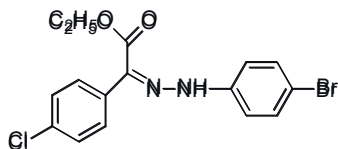


Methyl (E)-2-(2-(4-bromophenyl)hydrazineylidene)-2-(4-chlorophenyl)acetate. 1-(4-bromophenyl)-2-(2,2-dichloro-1-(4-chlorophenyl)vinyldiazene-in  $\text{CH}_3\text{OH}$  ilə reaksiyasından alınmışdır. Açıq-qırmızı rəngli bərk maddədir. Çıxım 35%,  $T_{\text{er}}=109^\circ\text{C}$ . Analitik hesablanmış

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{BrClN}_2\text{O}_2$  ( $M=367,63$ )

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Chloroform-*d*, ppm)  $\delta$  8.05 (s, 1H, NH), 7.58 – 7.51 (m, 2H, arom), 7.47 – 7.33 (m, 4H, arom), 7.16 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H, arom), 7.04 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H, arom), 3.88 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

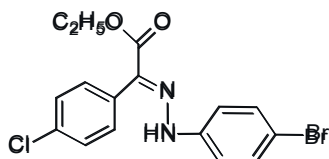
$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  132.29 , 132.23 , 130.50 , 129.94 , 129.88 , 128.15 , 115.86 , 115.74 , 52.58 , 52.03 , 29.72 .



Methyl (Z)-2-(2-(4-bromophenyl)hydrazono)-2-(4-chlorophenyl)acetate. 1-(4-bromophenyl)-2-(2,2-dichloro-1-(4-chlorophenyl)vinyldiazenenin  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -ilə reaksiyasından alınmışdır. Açıq-sarı rəngli bərk maddədir. Çıxım 45%,  $T_{\text{er}}=97^\circ\text{C}$ . Analitik hesablanmış

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{BrClN}_2\text{O}$  ( $M= 381,65$ )

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  7.47 – 7.39 (m, 4H), 7.42 – 7.34 (m, 2H), 6.99 – 6.92 (m, 2H), 5.97 (s, 1H), 4.23 (q,  $J = 5.9$  Hz, 2H), 1.31 (t,  $J = 6.0$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, NMR)  $\delta$  166.08 , 140.57, 139.61, 135.27, 134.34, 132.63, 130.92, 129.12, 117.83, 117.04, 61.62, 14.13.



Methyl (E)-2-(2-(4-bromophenyl)hydrazono)-2-(4-chlorophenyl)acetate. 1-(4-bromophenyl)-2-(2,2-dichloro-1-(4-chlorophenyl)vinyldiazenenin  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -ilə reaksiyasından alınmışdır. Açıq-qırmızı rəngli bərk maddədir. Çıxım 32%,  $T_{\text{er}}=102^\circ\text{C}$ . Analitik hesablanmış

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{BrClN}_2\text{O}_2$

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  7.56 – 7.50 (m, 2H), 7.47 – 7.38 (m, 4H), 6.98 – 6.91 (m, 2H), 5.59 (s, 1H), 4.34 (q,  $J = 5.9$  Hz, 2H), 1.31 (t,  $J = 5.9$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Common NMR Solvents)  $\delta$  166.44, 140.57, 139.61, 135.23, 134.34, 132.63, 130.92, 129.12, 117.83, 117.04, 61.62, 14.13.

**Nəticə:** Katalitik olefinləşmə reaksiyası əsasında 4-xlor benzaldehyddən sintez edilmiş 1-(4-bromophenyl)-2-(2,2-dichloro-1-(4-chlorophenyl) vinyl) diazenin solvoliz reaksiyasından  $\alpha$ -ketoefirlərin aril hidrozo törəmələrinin E / Z izomerləri alınmışdır. Sintez edilmiş Metil, Etil (Z)-2-(2-(4-bromfenil) hidraziniliden)-2-(4-xlorofenil) asetat və Metil, Etil (E)-2-(2-(4-bromfenil) hidraziniliden)-2-(4-xlorfenil) asetatların quruluşu NMR və RQA metodu vasitəsilə müəyyən edilmişdir. Bu birləşmələrin anti mikrob və anti bakterial xassələrinin tədqiq edilməsi nəzərdə tutulmuşdur.

## ƏDƏBİYYAT

1. Maharramov, A.M., Shikhaliyev, N.Q., Suleymanova, G.T., Gurbanov, A.V., Babayeva, G.V., Mammadova, G.Z., ... & Pombeiro, A.J. Pnicogen, halogen and hydrogen bonds in (E)-1-(2, 2-dichloro-1-(2-nitrophenyl) vinyl)-2-(para-substituted phenyl)-diazenes. *Dyes and Pigments*, 2018. P. 159, 135-141.
2. Shikhaliyev, N.Q., Ahmadova, N.E., Gurbanov, A.V., Maharramov, A.M., Mammadova, G.Z., Nenajdenko, V.G., ... & Pombeiro, A.J. Tetrel, halogen and hydrogen bonds in bis (4-((E)-2, 2-dichloro-1-(4-substitutedphenyl) vinyl) diazenyl) phenyl) methane dyes. *Dyes and Pigments*, (2018). P. 150, 377-381.
3. Shikhaliyev, N.Q., Kuznetsov, M.L., Maharramov, A.M., Gurbanov, A.V., Ahmadova, N.E., Nenajdenko, V.G., ... & Pombeiro, A.J. Noncovalent interactions in the design of bis-azo dyes. (2019). *CrystEngComm*, 21(34), P. 5032-5038.
4. Maharramov, A.M., Suleymanova, G.T., Babayeva, G.V., Ibragimova, Sh.A., Niyazova, A.A., Shikhaliyev, N.G., Musayev, F.N., Nenaidenko, N.G. Synthesis of compounds of dichlorodiazabutadiene structure from benzoic aldehyde and some of its derivatives on the basis of the catalytic olefination reaction, *Journal of Chemical Problems*, (2018). 2(16), P. 230-238
5. Maharramov, A.M., Suleymanova, G.T., Babayeva, G.V., Niyazova, A.A., Mamedov, I.G., Hasanova, U.A., Shikhaliyev, N.G., Nenajdenko, N.G. Synthesis and X-ray investigation of nitro, dichlorinated derivatives of 1-(2,2-dichloro-1-phenylvinyl)-2- phenyldiazene by catalytic olefination reaction. *Physics, Chemistry and Biology of Low Dimensional Systems. BSU Publication Journal of Low Dimensional Systems*, (2018). P. 2(1), 37-44.
6. A.M.Maharramov, N.G.Shikhaliyev, G.T.Suleymanova, Kh.N.Bagirova, U.F.Asgerova, Kh.A.Garazadeh, G.V.Babayeva, N.E.Ahmedova, V.G.Nenajdenko. *Physics, Chemistry and Biology of Low Dimensional Systems. BSU Publication Journal of Low Dimensional Systems*, v 2 (2), 2018, P. 24-29
7. Shikhaliyev, N.G., Suleymanova, G.T., Israyilova, A.A., Ganbarov, Kh.G., Babayeva, G.V., Garazadeh, Kh.A., Mammadova, G.Z., Nenajdenko, V.G. Synthesis, characterization and antibacterial studies of dichlorodiazadienes. *Arkivoc*, 2019, part VI, P. 64-73.
8. Kh.N.Bagirova, D.S.Gafarova, G.V.Babayeva, S.H.Mukhtarova, N.F.Mikayilova, L.R.Huseynova, N.G.Shikhaliyev, *Physics, Chemistry and Biology of Low Dimensional Systems. BSU Publication Journal of Low Dimensional Systems*, (2019) v 3 (1), P. 28-30
9. Aygun Israyilova, Sevinj Mukhtarova, Ulviyya Asgerova, Khudaverdi Ganbarov, Abel Maharramov, *International Journal of Innovative Research in Science. Engineering and Technology*. (2017) Vol.6, Issue 8, August. P.1111-1115A.
10. M. Maharramov, U.F.Asgerova, N.E. Akhmedova, S.Kh. Mukhtarova, Kh.A.Garazadeh, Synthesis and study of the antimicrobial activity of (e) -1- (2,2-dichloro-1-phenylvinyl)-2-phenyldiazene, *Physics, Chemistry and Biology of Low Dimensional Systems. BSU Publication Journal of Low Dimensional Systems*, (2017), v 1 (1), P. 4-7
11. Nenajdenko, V.G., Shastin, A.V., Gorbachev, V.M., Shorunov, S.V., Muzalevskiy, V.M., Lukianova, A.I., Khrustalev, V.N. Copper-Catalyzed Transformation of Hydrazones into Halogenated Azabutadienes, Versatile Building Blocks for Organic Synthesis. *ACS Catalysis*, (2016). 7(1), P. 205-209.
12. Gülnar T Süleymanova, Metil 2-fenil-2-(2-fenilhidrazon)asetatın (E)/(Z) izomerlərinin sintezi, *Azerbaijan National Academy of Sciences Ganja Branch "Scientific News"*, 2019, №3, (77), P. 64
13. Gülnar T.Süleymanova, (Z)-metil-2-fenil-2-(2-fenilhidrazono)asetatın antimikrob xassələrinin tədqiqi, *Journal of Baku Engineering University*, V 2, Number 2, 2018, P. 120-122
14. Barton, D. H., Jaszberenyi, J. C., & Shinada, T. Oxidation of phenylhydrazones of  $\alpha$ -keto esters with hypervalent organoiodine reagents. *Tetrahedron Letters*, (1993). P.34(45), 7191-7194.



15. Qian, H., &Aprahamian, I. An emissive and pH switchable hydrazone-based hydrogel. *ChemicalCommunications*, (2015). P. 51(56), 11158-11161.
16. Qian, H., Pramanik, S., &Aprahamian, I. Photochromic hydrazone switches with extremely long thermal half-lives. *JournaloftheAmericanChemicalSociety*, (2017). P. 139(27), 9140-9143.
17. Yu, J., Lim, J. W., Kim, S. Y., Kim, J., & Kim, J. N. An efficient transition-metal-free synthesis of 1H-indazoles from arylhydrazones with montmorillonite K-10 under O<sub>2</sub> atmosphere. *TetrahedronLetters*, (2015). P. 56(11), 1432-1436.
18. Benincori, T., Pagani, S. B., Fusco, R., &Sannicolò, F. Rearrangements of aromatic carbonyl arylhydrazones of benzene, naphthalene, and azulene. *JournaloftheChemicalSociety, PerkinTransactions 1*, (1988). P. (10), 2721-2728.
19. Schantl, J. G., Lang, S., &Wurst, K. Oxidation and Rearrangement of 5-Substituted 5-Ethoxycarbonyl [1, 2, 4] triazolidine-3-thiones. *ChemInform*, (1999). P. 30(23)
20. Zheng, L. Q., Yang, S., Lan, J., Gyr, L., Goubert, G., Qian, H., ...&Zenobi, R. Solution phase and surface photoisomerization of a hydrazone switch with a long thermal half-life. *JournaloftheAmericanChemicalSociety*,(2019). P. 141(44), 17637-17645.
21. Shao, B., Baroncini, M., Qian, H., Bussotti, L., Di Donato, M., Credi, A., &Aprahamian, I. Solution and solid-state emission toggling of a photochromic hydrazone. *Journal of the American Chemical Society*, (2018). P. 140(39), 12323-12327.
22. Mělnický, R., Grepl, M., Lyčka, A., Bertolasi, V., Kvapil, L., Dvořáková, B., & Hradil, P. The Preparation of Various New Heterocyclic Compounds via Cyclization of Substituted Derivatives of Phenacyl Esters of Hydrazonoacetic Acid. *Synthesis*, (2013). P.45(17), 2447-2457.
23. Li, Q., Qian, H., Shao, B., Hughes, R. P., &Aprahamian, I. Building strain with large macrocycles and using it to tune the thermal half-lives of hydrazonephotochromes. *Journal of the American Chemical Society*, (2018).P. 140(37), 11829-11835.
24. Mizota, I., Maeda, M., Imoto, K., & Shimizu, M. Synthesis of Tetramic Acid Derivatives via a Tandem Umpolung Alkylation/Reduction/Cyclization Reaction of  $\gamma$ -Hydrazono $\beta$ -Ketoester. *Organicletters*, (2020). P. 22(8), 3079-3083.
25. Fusco, R., &Sannicolò, F. Rearrangement of arylhydrazones of aromatic and arylaliphatic carbonyl compounds to biphenyl derivatives. 3. *The Journal of Organic Chemistry*, (1981). P. 46(1), 83-89.
26. Creary, X., &Mehrshikh-Mohammadi, M. E. Captodative rate enhancements in the methylenecyclopropane rearrangement. *The Journal of Organic Chemistry*, (1986). P. 51(14), 2664-2668.
27. Guo, X., Shao, B., Zhou, S., Aprahamian, I., & Chen, Z. Visualizing intracellular particles and precise control of drug release using an emissive hydrazonephotochrome. *Chemicalscience*, (2020).P. 11(11), 3016-3021.
28. Bianchi, L., Dell'Erba, C., Maccagno, M., Mugnoli, A., Novi, M., Petrillo, G., ...&Tavani, C.  $\alpha$ -Oxohydrazones as imine component in the synthesis of 4-functionalized azetidiones by the Staudinger reaction. *Tetrahedron*, (2003). P. 59(51), 10195-10201.
29. Pinna, G. A., Pirisi, M. A., Mussinu, J. M., Murineddu, G., Loriga, G., Pau, A., &Grella, G. E. Chromophore-modified bis-benzo [g] indolecarboxamides: synthesis and antiproliferative activity of bis-benzo [g] indazole-3-carboxamides and related dimers. *Il Farmaco*, (2003). P. 58(9), 749-763.
30. González-Nogal, A. M., Calle, M., Calvo, L. A., Cuadrado, P., & González-Ortega, A. Regioselective synthesis of silylatedpyrazolines and indazolines by reaction of pyrazolium and indazolium salts with silyllithium reagents. (2005).
31. González-Nogal, A. M., Calle, M., &Cuadrado, P. Reactions of lithium silylcuprates with pyrazolium and indazolium salts. (2007).
32. Deiana, V., Gómez-Cañas, M., Pazos, M. R., Fernández-Ruiz, J., Asproni, B., Cichero, E.,



- ...& Pinna, G. A. Tricyclic pyrazoles. Part 8. Synthesis, biological evaluation and modelling of tricyclic pyrazolecarboxamides as potential CB2 receptor ligands with antagonist/inverse agonist properties. *European journal of medicinal chemistry*, (2016). P. 112, 66-80.
33. Krishnamurthy, S. S. Phosphorus, sulfur, and silicon and the related elements (vol 87, PG 111, 1994). *Phosphorus sulfur and silicon and the related elements*, (1994). P. 97(1-4), 271-271.
34. Starosotnikov, A. M., Khakimo, D. V., Bastrakov, M. A., Pechenkin, S. Y., Shevelev, S. A., & Pivina, T. S. Special features of 1, 3-dipolar cycloaddition of n-methylazomethinylid to nitrobenzazoles. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, (2011). P. 47(2), 215.
35. Starosotnikov, A. M., Bastrakov, M. A., Pechenkin, S. Y., Leontieva, M. A., Kachala, V. V., & Shevelev, S. A. 1, 3-Dipolar cycloaddition of unstabilized N-methyl azomethineylid to nitrobenzene annelated with azoles. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, (2011). P. 48(4), 824-828.
36. Elnagdi, M. H., Abdelrazek, F. M., Ibrahim, N. S., & Erian, A. W. Studies on alkylheteroaromatic compounds. The reactivity of alkyl polyfunctionally substituted azines towards electrophilic reagents. *Tetrahedron*, (1989). P. 45(11), 3597-3604.
37. Süleymanova G.T. 1,1-Dixlor diazadienlərin sintez və dizaynında qeyri-kovalent əlaqələrin rolu. Kimya üzrə fəlsəfə doktoru dissertasiyası, Bakı, -2021, s.194
38. Vahdat, S.M., RazS.Gh., Bagheri S. Application of nano SnO<sub>2</sub> as a green and recyclable catalyst for the synthesis of 2-aryl or alkylbenzoxazole derivatives under ambient temperature // *Journal of Chemical Sciences*, – 2014. May; 126 (3). – p. 579-585.
39. Vaughan, W.R., Covey, I.S. 1,5-Diaryl-2,3-pyrrolidinediones. XI. Observations on Synthetic Methods and the Effect of 4-Substituents on Chemical Properties // *American Chemical Society*, – 1958. May; 80 (9). – p. 2197-2201.
40. Shao, B., Qian, H., Li, Q., & Arahamian, I. Structure property analysis of the solution and solid-state properties of bistable photochromic hydrazones. *Journal of the American Chemical Society*, (2019). P. 141(20), 8364-8371.

## СИНТЕЗ АРИЛГИДРАЗОННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ $\alpha$ -КЕТОЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ДИХЛОРДИАЗАДИЕНОВ

А.А.БАБАЗАДЕ

### РЕЗЮМЕ

Наличие сопряженной гетеродиеновой системы и геминальных дигалогеновых атомов, которые могут быть замещены нуклеофилами в дигалогендизадиенах, синтезированных реакцией фенилгидразонов с полигалогенметаллами в условиях реакции каталитического олефинирования, показывает, насколько важными синтонами они являются с точки зрения органического синтеза. Особо следует отметить получение триазолов реакцией дихлордизадиенов с  $\text{NaN}_3$ . В реакциях сольволиза дихлордизабутадиенов получены E/Z изомеры арилгидрозопроизводных  $\alpha$ -кетоефиров. Синтезированные E и Z изомеры были разделены методом колоночной хроматографии и их структура определена методом ЯМР. Из-за наличия внутримолекулярных водородных связей в Z-изомере сигнал атома водорода NH смещается в слабое поле, что еще раз подтверждается методом РСА. Учитывая, что такие соединения широко используются в различных областях науки, можно сказать, что этот метод является важной реакцией с точки зрения органического синтеза.

**Ключевые слова:** дихлордизабутадиен,  $\alpha$ -кетоефиры, арилгидразоны.

# SYNTHESIS OF ARYLHYDRAZONE DERIVATIVES OF ETHYL ESTERS OF POLYFUNCTIONAL $\alpha$ -KETO ACID

A.A.BABAZADEH

## SUMMARY

The presence of a conjugated heterodiene system and geminal dihalogen atoms, which can be replaced by nucleophiles in dihalodiazadienes synthesized by the reaction of phenylhydrazones with polyhalometals under catalytic olefination reaction conditions, shows how important synthons they are from the point of view of organic synthesis. Of particular note is the preparation of triazoles by the reaction of dichlorodiazadienes with  $\text{NaN}_3$ . In solvolysis reactions of dichlorodiazabutadienes E/Z isomers of aryl hydrazones derivatives of  $\alpha$ -ketoesters were obtained. The synthesized E and Z isomers were separated by column chromatography and their structures were determined by NMR method. Due to the presence of intramolecular hydrogen bonds in the Z-isomer, the signal of the NH hydrogen atom is shifted to the downfield, which is once again confirmed by X-ray diffraction analysis. Given that such compounds are widely used in various fields of science, we can say that this method is an important reaction in terms of organic synthesis.

**Keywords:** dichlorodiazabutadiene,  $\alpha$ -keto esters, aryl hydrazones