

UOT 547.56+543.42

**(2E,4E)-1-(2-HİDROKSİFENİL)-5-FENİLPENTA-2,4-DİEN-1-ON
ƏSASINDA BƏZİ SİNTEZLƏR****Y.V.MƏMMƏDOVA, S.Ə.NİFTULLAYEVA, İ.Q.MƏMMƏDOV*****Bakı Dövlət Universiteti
bsu.nmrlab@mail.ru***

Təqdim olunan işdə (2E, 4E)-1-(2-hidroksifenil)-5-fenilpenta-2,4-dien-1-on ilə asetilasetonun qarşılıqlı təsirindən (E)-4-asetil-2-hidroksi-5-stiril-5,6-dihidro-[1,1'-bifenil]-3(4H)-on, sonuncunun hidroksilamin hidroxloridlə reaksiyasından isə (E)-2-(3-metil-4-stiril-4,5-dihidrobenzo[c]izoksazol-6-il)fenol, tiosemikarbazidlə reaksiyasından isə (E)-3'-stiril-[1,1'-bifenil]-2-ol sintez edilmişdir.

Açar sözlər: xalkon, asetilaseton, izaksozol, difenil.

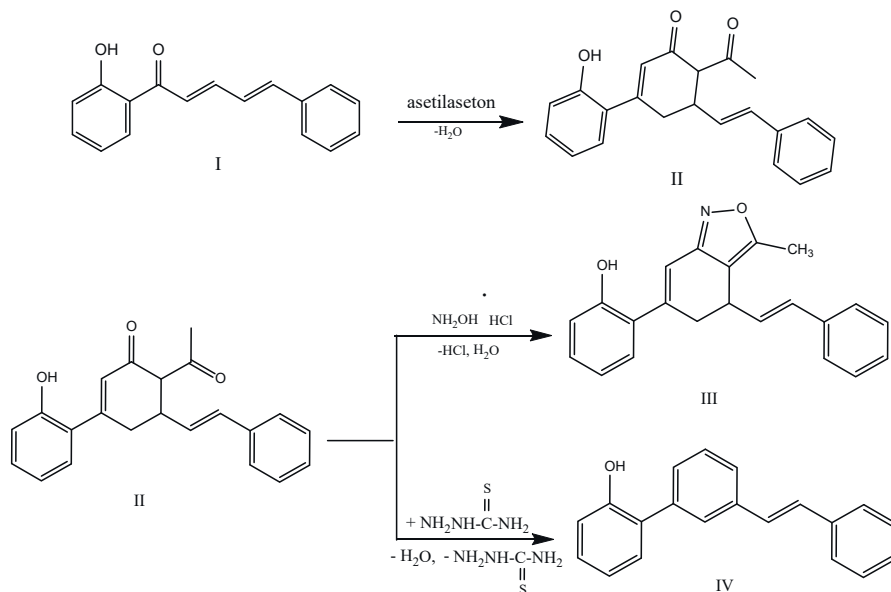
Doymamış ketonların, yaxud xalkonların kimyası müasir üzvi sintezin ən çox öyrənilən və maraq doğuran sahələrindən biridir. Belə ki, xalkon-flavanon birləşmələri təbiətdə bir çox bitkilərin, eləcə də meyvələrin tərkibində rast gəlinir və bioloji aktivliyə malikdirlər. Bu tip birləşmələrin sintetik analoqlarının yaradılması aktual hesab edilir.

Göstərilənlərdən başqa doymamış ketonlar həm də bioloji fəal heterotsiklik birləşmələrin alınmasında əlverişli sintonlardır. Doymamış ketonların çevrilmə məhsulları olan tiosemikarbazon, izoksazol, pirazol, pirimidin, imidazol və s. kimi birləşmələr tibdə xərçəng, vərəm, diabet, iltihab və s. xəstəliklərin müalicəsində istifadə olunur [1-12].

Qeyd edilənlər nəzərə alınaraq təqdim olunan iş (2E,4E)-1-(2-hidroksi-5-metilfenil)-5-fenil-2,4-pentadien-1-on (I) xalkonun asetilasetonla Mixail birləşmə reaksiyasından (E)-4-asetil-2-hidroksi-5-stiril-5,6-dihidro-[1,1'-bifenil]-3(4H)-onun (II) sintezinə, sonuncunun isə hidroksilamin hidroxlorid və tiosemikarbazidlə qarşılıqlı təsir reaksiyasının öyrənilməsinə həsr edilmişdir.

Təcrübi hissə: (E)-4-asetil-2-hidroksi-5-stiril-5,6-dihidro-[1,1'-bifenil]-3(4H)-on (II, $T_{ar} = 155^{\circ}C$, çıxım ~ 85%) əsasi mühitdə (2E,4E)-1-(2-hidroksifenil)-5-fenilpenta-2,4-dien-1-on (I) ilə asetilasetonun qarşılıqlı təsirindən sintez olunmuşdur. (E)-2-(3-metil-4-stiril-4,5-dihidrobenzo[c]izoksazol-6-il)fe-

nol (**III**, $T_{ar}=135^{\circ}\text{C}$, çıxım~75%) və (*E*)-3'-stiril-[1,1'-bifenil]-2-olun (**IV**, $T_{ar}=95^{\circ}\text{C}$, çıxım ~70%) alınması məlum metodla həyata keçirilmişdir [13]. Sintez olunan birləşmələrin quruluşları BRUKER 300 NMR spektrometrinin (işçi tezlik: ^1H üçün- 300 MHs, ^{13}C üçün- 75 MHs) köməyiylə öyrənilmişdir. Tədqiqatlarda aseton- d_6 , DMSO- d_6 həlledicilərindən istifadə edilmişdir (daxili standart- tetrametilsilan).



Tədqiq olunan molekulların ^1H və ^{13}C NMR spektrlərindən alınan nəticələr aşağıda verilmişdir.

^1H NMR spektr: (**II**, aseton- d_6 , δ , m.h.), 2.2 (s, 3H, CH_3); 2.3 və 2.5 (d-d, 2H, CH_2); 2.6 (m, 1H, CH); 3.3 (d, 1H, CH); 6.2 (d, 1H, $=\text{CH}$); 6.5 (s, 1H, $=\text{CH}$); 6.7 (d, 1H, $=\text{CH}$); 6.8-7.2 (m, 9H, arom.); 10.2 (s, 1H, OH).

^{13}C NMR spektr: (**II**, aseton- d_6 , δ , m.h.), 29.5; 36.5; 38.4; 68.7; 115.1; 121.3; 124.5; 126.1; 128.4; 128.5; 128.6; 128.8; 131.5; 132.3; 133.6; 137.1; 154.8; 161.3; 197.2; 205.8.

^1H NMR spektr: (**III**, aseton- d_6 , δ , m.h.), 2.3 (s, 3H, CH_3), 2.4 və 2.6 (d-d, 2H, CH_2); 3.5 (m, CH, 1H), 6.1 (m, 1H, $=\text{CH}$), 6.4 (d, 1H, $=\text{CH}$), 6.5 (s, 1H, $=\text{CH}$), 6.7-7.1 (m, 9H, arom.), 10.4 (s, 1H, OH)

^{13}C NMR spektr: (**III**, aseton- d_6 , δ , m.h.), 11.3, 41.2, 45.7, 113.8, 114.6, 126.7, 126.2, 128.8, 127.1, 128.7, 129.3, 130.4, 130.6, 133.6, 136.4, 142.7, 155.2, 156.7, 166.7

^1H NMR spektr: (**IV**, DMSO- d_6 , δ , m.h.), 6.9 (m, 15H, arom.və $=\text{CH}$), 9.3 (s, 1H, OH)

^{13}C NMR spektr: (**IV**, DMSO- d_6 , δ , m.h.), 117.3, 117.5, 119.1, 120.5, 125.5, 126.5, 127.7, 128.7, 128.9, 129.6, 129.7, 129.8, 133.7, 137.5, 137.9, 140.3, 145.2, 155.2

Nəticələrin müzakirəsi: Ətrafında olan qrupların təsirindən doymamış keton molekulunda olan ikiqat rabitə kifayət qədər polyarlaşmışdır və elektrofil (yaxud nukleofil) təsirlərə qarşı çox həssasdır. Bunu nəzərə alaraq tərəfimizdən (2*E*,4*E*)-1-(2-hidroksifenil)-5-fenilpenta-2,4-dien-1-onun (I) asetilasetonla Mixail C-C alkilləşmə reaksiyası bir neçə damcı piperidin katalizatoru iştirakında həyata keçirilmişdir. Tədqiqatlar əvvəlcə formalaşan C-C alkilləşmə adduktunun stabil olmadığını və molekul daxili dehidratlaşma nəticəsində (*E*)-4-asetil-2-hidroksi-5-stiril-5,6-dihidro-[1,1'-bifenil]-3(4*H*)-on (II) əmələ gəlməsini göstərmişdir.

(*E*)-4-asetil-2-hidroksi-5-stiril-5,6-dihidro-[1,1'-bifenil]-3(4*H*)-on (II) maddəsinin məhlul sistemində tautomer keçidlərin mövcud olması NMR və kimyəvi yolla da öyrənilmişdir. Belə ki, (II) birləşməsi ilə hidroksilamin hidroxloridin (NH₂OH·HCl) qarşılıqlı təsirindən müvafiq tautomerə uyğun (*E*)-2-(3-metil-4-stiril-4,5-dihidrobenzo[c]izoksazol-6-il)fenolun (III) alınması tərəfimizdən aşkar edilmişdir.

Daha sonra (II) birləşməsi ilə tiosemikarbazidin qarşılıqlı təsir reaksiyasına baxılmışdır. NMR spektroskopiyasının müasir imkanlarının köməyi ilə aparılan tədqiqatlar (*E*)-3'-stiril-[1,1'-bifenil]-2-ol (IV) birləşməsinin əmələ gəlməsini göstərmişdir. Belə ki, araşdırmalar gözlənilən tiazol törəməsinin əmələ gəlmədiyini, tiosemikarbazidin katalitik təsirindən tsikloheksenon halqasında aromatləşmənin getməsilə (*E*)-3'-stiril-[1,1'-bifenil]-2-olun (IV) əmələ gəlməsini göstərmişdir.

Nəticə: (2*E*,4*E*)-1-(2-hidroksifenil)-5-fenilpenta-2,4-dien-1-onun (I) ilə asetilasetonun piperidinin katalitik iştirakında Mixail C-C alkilləşmə reaksiyasından (*E*)-4-asetil-2-hidroksi-5-stiril-5,6-dihidro-[1,1'-bifenil]-3(4*H*)-on (II) maddəsinin əmələ gəlməsi müəyyən edilmişdir.

Sintez olunmuş tsikloheksenon (II) törəməsinin hidroksilamin hidroxlorid və tiosemikarbazidlə qarşılıqlı təsir reaksiyalarına baxılmışdır. Tədqiqatlar hidroksilamin hidroxlorid ilə reaksiyadan müvafiq izoksazolun (III) alındığını göstərsə də, tiosemikarbazidlə qarşılıqlı təsirdən uyğun tiazolun əmələ gəlmədiyini, əsasın təsirindən tsikloheksenon halqasında aromatləşmənin getməsinə təsdiqlənmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Liu M., Wilairat P., Go M. // *J. Med. Chem.* - 2001, - 44, - 4443.
2. Ram V.J., Saxena A.S., Srivastava S., Chandra S. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* - 2000, - 10, - 2159.
3. Dominguez J.N., Charris J.E., Lobo G., Dominguez N.G., Moreno M.M., Riggione F., Sanchez E., Olson J., Rosenthal P.J. // *Eur. J. Med. Chem.* - 2001, - 36, - 555.
4. Dominguez J.N., Leon C., Rodrigues J.R., Dominguez N.G., Gut J., Rosenthal P.J. // *J. Med. Chem.* - 2005, - 48, - 3654.
5. Shi L., Feng X.E., Cui J.R., Fang L.H., Du G.H., Li Q.S. // *J. Med. Chem.* - 2010, - 18, - 5466.
6. Mamedov I.G., Bayramov M.R., Mamedova Y.V., Maharramov A.M. // *Magn. Reson. Chem.*, - 2013, - 51, - 234.

7. Mamedov I.G., Bayramov M.R., Mamedova Y.V., Maharramov A.M. // *Magn. Reson. Chem.*, - 2013, - 51, - 600.
8. Mamedov I.G., Eichhoff U., Maharramov A.M., Bayramov M.R., Mamedova Y.V. // *Cent. Eur. J. Chem.* - 2012, - 10, - 241.
9. Mamedov I.G., Eichhoff U., Maharramov A.M., Bayramov M.R., Mamedova Y.V. // *Magn. Reson. Chem.*, - 2010, - 48, - 671.
10. Mamedov I.G., Eichhoff U., Maharramov A.M., Bayramov M.R., Mamedova Y.V. // *Appl. Magn. Reson.* - 2010, - 3, - 257.
11. Mamedov I.G., Maharramov A.M., Bayramov M.R., Mamedova Y.V., // *Russ. J. Phys. Chem.* - 2010, - 12, - 2182.
12. Mamedov I.G., Shikhaliyeva I.M., Mamedova Y.V. // *Ukr. Chem. Jour.* - 2021, - 87(1), - 51.
13. Fieser L. Organic Experiments, D.C. Heath and Company, USA, - 1992, - 663 p.

SOME SYNTHESIS BASED ON (2E,4E)-1-(2-HYDROXYPHENYL)-5-PHENYLPENTA-2,4-DIEN-1-ON

Y.V.MAMEDOVA, S.A.NIFTULLAYEVA, I.G.MAMEDOV

SUMMARY

In the present work, interaction between the (2E,4E)-1-(2-hydroxyphenyl)-5-phenylpenta-2,4-diene-1-on with acetylacetone studied and (E)-4-acetyl-2-hydroxy-5-stiryl-5,6-dihydro-[1,1'-biphenyl]-3(4H)-on (**II**) was obtained. As result of reactions the compound (**II**) with the hydroxylamine hydrochloride (E)-2-(3-methyl-4-stiryl-4,5-dihydrobenzo[c]isoxazole-6-yl)phenol (**III**), with the thiosemicarbazide the (E)-3'-stiryl-[1,1'-biphenyl]-2-ol (**IV**) was synthesized.

Keywords: chalcone, acetylacetone, isaxosol, diphenyl.

НЕКОТОРЫЕ СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ (2E, E) -1- (2-ГИДРОКСИФЕНИЛ) -5-ФЕНИЛПЕНТА-2,4-ДИЕН-1-ОНА

Е.В.МАМЕДОВА, С.А.НИФТУЛЛАЕВА, И.Г.МАМЕДОВ

РЕЗЮМЕ

В представленной работе изучено взаимодействие (2E,4E)-1-(2-гидроксифенил)-5-фенилпента-2,4-диен-1-он с ацетилацетоном и был получен (E)-4-ацетил-2-гидрокси-5-стирил-5,6-дигидро-[1,1'-бифенил]-3(4H)-он (**II**). В результате реакций соединение (**II**) с гидрохлоридом гидроксиламина (E)-2-(3-метил-4-стирил-4,5-дигидробензо[с]изоксазол-6-ил)фенол, с тиосемикарбазидом (E) -3'-стирил-[1,1'-бифенил] -2-ол был синтезирован.

Ключевые слова: халкон, ацетилацетон, изаксозол, дифенил.