

СИНТЕЗА НА 3,8-ДИЦИКЛОХЕКСИЛ-1,2-ДИАЗО-ХИНОКСАЛИНО-(2',3'-5,6)-ЦИКЛООКТАТРИЕН

В. Кирова, И. Јанев и М. Јанчевска-Николовска

Хемиски факултет, Универзитет „Кирил и Методиј“ — Скопје

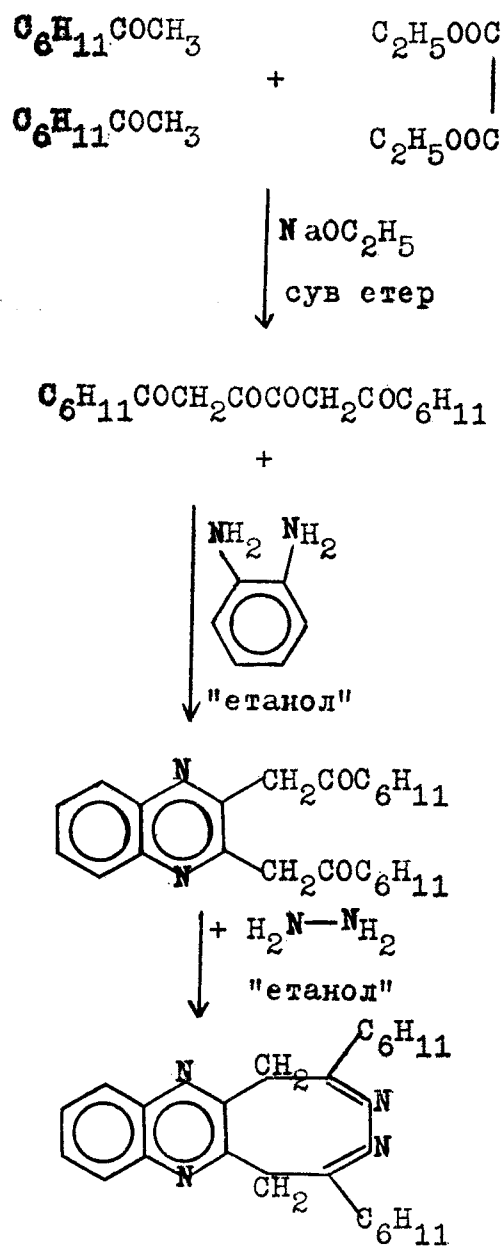
Со Claisen-ова естерска кондензациона метода синтетизиран е 1,6-дициклохексил-1,3,4,6-хексантетрон. Од еквимоларни количини на 1,6-дициклохексил-1,3,4,6-хексантетрон и о-фенилендиамин со неколкучасовно загревање на водена бања во средина на апсолутен етанол е синтетизиран 2,3-дициклохексилацилхиноксалин. Синтезата на диазо-циклооктаатриенскиот дериват е извршена при реакција на хиноксалинскиот дериват и вишок на хидразин хидрат, со неколкучасовно загревање на водена бања во средина на апсолутен етанол. Идентификацијата на синтетизираните соединенија е извршена со инфрацрвени спектри.

Синтезата на 1,6-дициклохексил-1,3,4,6-хексантетрон е извршена со Claisen-ова естерска кондензациона метода (1—8), од два мола на циклохексил-метил кетон и еден мол диетилоксалат во присуство на натриум етилат како кондензационо средство, во средина на апсолутен етер.

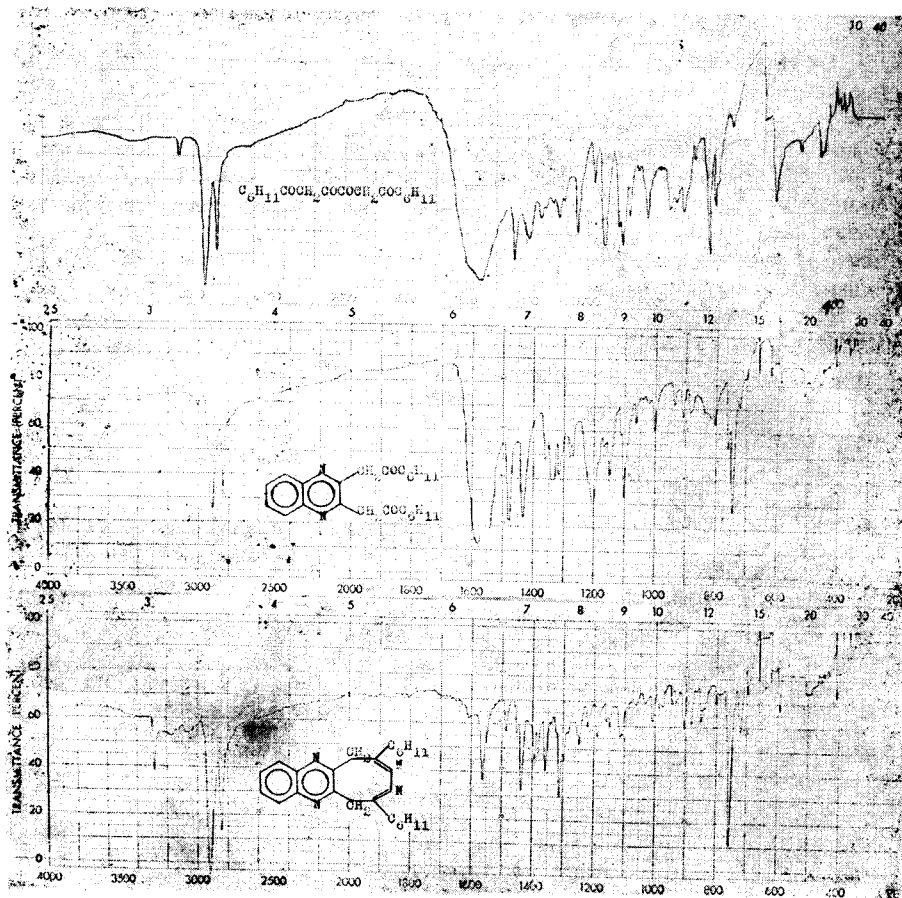
Од еквимоларни количини на 1,6-дициклохексил-1,3,4,6-хексантетрон и о-фенилендиамин е синтетизиран 2,3-дициклохексилацилхиноксалин (3,5—13).

Синтезата на 3,8-дициклохексил-1,2-диазо-хиноксалино-(2',3'-5,6)-циклооктаатриен е извршена при реакција на 2,3-дициклохексилацилхиноксалин и вишок на хидразин хидрат (10—13). (слика 1).

Снимени се инфрацрвените спектри на трите синтетизирани соединенија и може да се види како постепено исчезнуваат лентите на валентните вибрации на хелатизираните карбонилни групи од околу, 1550 cm^{-1} (прилог на спектри). Во инфрацрвениот спектар на 1,6-дициклохексил-1,3,4,6-хексантетрон постои доста интензивна и широка лента на 1550 cm^{-1} , која што може да се асигнира како валентна вибрација на карбонилните групи од хелатните прстени, образувани од диенолните форми на 1,6-дициклохексил-1,3,4,6-хексантетронот со помош на внатрешномолекуларни водородни врски.



Слика 1



Во инфрацрвениот спектар на 2,3-дициклохексилацил-хиноксалин, таа лента станува послабо интензивна, затоа што, α -кето групите од тетракетонот се кондензирани. Меѓутоа и овде таа лента е доста силна и широка и е на прилично ниска фреквенција што зборува за диенолна и хелатна структура на ова соединение.

Додека во инфрацрвениот спектар на 3,8-дициклохексил-1,2-диазо-хиноксалино-(2',3'-5,6)-циклооктатриен, погоре споменатите ленти исчезнуваат, значи, при реакцијата на хиноксалинскиот дериват и хидразин настанува циклизациона реакција.

Присуството на слабо интензивните ленти на фреквенција од $3300\text{--}3150\text{ cm}^{-1}$ во спектарот на 3,8-дициклохексил-1,2-диазо-хиноксалино-(2',3',5,6)-циклооктатриен, укажува на тоа дека при реакцијата на хиноксалинскиот дериват со хидразин е можна и нециклизациона реакција при што се добива дихидразон.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Синтеза на 3,8-дициклохексил-1,2-диазо-хиноксалино-(2',3'-5,6)-циклооктатриен — Синтезата на тетракетонот и хиноскалинскиот дериват е извршена по литературните податоци (3), додека синтезата на диазо-циклоокавриенскиот дериват е извршена од определено количество на хиноксалинскиот дериват на 1,6-дициклохексил-1,3,4,6-хексантетронот и вишок на хидразин хидрат. Реакционата смеса се загрева неколку часа на водена бања во средина на апсолутен етанол. По ладењето и кристализацијата се добиваат жолти игличести кристали со точка на топење 130°C.

Инфрацрвените спектри се снимени на спектрофотометар ПЕРКИН-ЕЛМЕР М 521, во подрачјето од 4000—250 cm^{-1} , по методата на пресувани таблети од калиум бромид.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Claisen, N. Stylos, Ber., 21 (1888) 1141.
2. E. Bromme, L. Claisen, Ber., 21 (1888) 1134.
3. M. Лазаревик, M. Јанчевска, J. Јанчулев, Год. зборник на ПМФ, Скопје, 21 (1971) 47.
4. И. Јанев, M. Јанчевска (припрмено за печат).
5. B. Gašpert, S. Chuczy, Arhiv kem., 26, 101 (1954).
6. P. Keglević, M. Malnar, T. Tomljenović, Arhiv kem., 26, 2, 67 (1954).
7. M. Lačan, V. Rapić, Croat. chem. acta, 411, 42 (1970).
8. V. Kirova, I. Janev, M. Jančevska-Nikolovska, V Jugoslovenski sastanak studenata čiste i primnjene hemije sa međunarodnim učesćem, Novi Sad 1976.
9. И. Јанев, M. Јанчевска, VI Советување на хемичарите и технолозите на Македонија, 1977 (припрмено за печат).
10. И. Јанев, J. Јовавска, M. Јанчевска, J. Јанчулев, Год. зборник на ПМФ, Скопје, 25/26 (1975/76) 205.
11. И. Јанев, M. Јанчевска, J. Јанчулев, МАНУ, Скопје 1977 (во печат).
12. И. Јанев, M. Јанчевска, МАНУ, Скопје 1977 (во печат).
13. N. L. Allingvri G. A. Youngdale, J. Org. Cham., 25, 1509—11 (1960).

ABSTRACT

SYNTHESIS OF 3,8-DICYCLOHEXYL-DIAZA-5,6-QUINOCALINO-(2',3'-5,6)-CYCLOOCTATRIENE

V. Kirova, I. Janev and M. Jančevska-Nikolovska

Faculty of Chemistry, University „Kiril and Metodij“ Skopje

Using Claisens method of esteric condensation 1,6-dicyclohexyl-1,3,4,6-hexantetrone has been synthesised. In a few hours heating in a water-bath, 2,3-dicyclohexylacyl-quinoxaline has been obtained from equimolar quantites of 1,6-dicyclohexyl-1,3,4,6-hexantetrone and from o-phenylendiamin in absolute ethanole. The synthesis of diaza-cyclooctatriene derivate was made in the course of reacion of quinoxaline derivate together with the surplus of hydrazine hydrate in absolute ethanole, by a few hurs heathing in a water-bath. Identification of synthesised compounds was dobe by infra-red spectra as well.