

بررسی ویژگی کاتالیستی $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ در سنتز بیس آریل متیلیدن های کتون ۲،۲-دی متیل-۱،۳-دی اکسان-۵-ان از مسیر تراکم آلدول با آلدئیدهای آروماتیک

محمدسعید عبائی^{۱*}، محمدمجید مجتهدی^۱ و احسان مهرکی^۲

۱- استاد شیمی آلی، پژوهشکده علوم و فناوری های نوین، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران
۲- کارشناس ارشد شیمی، پژوهشکده علوم و فناوری های نوین، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران

دریافت: مهر ۱۳۹۳، بازنگری: آذر ۱۳۹۳، پذیرش: اسفند ۱۳۹۳

چکیده: در این پژوهش، ویژگی کاتالیستی $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ در سنتز مشتق های گوناگون بیس آریل متیلیدن های کتون ۲،۲-دی متیل-۱،۳-دی اکسان-۵-ان با به کارگیری SDS در حضور آب و پیرولیدین بررسی شده است. واکنش در دمای اتاق صورت پذیرفت و در مدت زمان های به نسبت کوتاهی به بازده های بالایی از فراورده های مورد نظر منجر شد. این فراورده ها به شکل جامد و خودبه خودی در ظرف واکنش ته نشین می شدند که این سبب می شد بتوان آن ها را با یک صاف کردن ساده و بدون نیاز به روش های کروماتوگرافی زمان بر و گران قیمت جدا کرد.

واژه های کلیدی: بیس آریل متیلیدن ها، تراکم آلدول، شرایط آبی، کاتالیست های آلی، دی اکسان-۵-ان

مقدمه

هم چنین می توانند به عنوان حدواسط هایی در سایر سنتزهای آلی به کار روند [۱۰]. در بین شیوه های گزارش شده گوناگون اخیر برای سنتز بیس آریل متیلیدن ها، می توان به آن هایی که در شرایط ناهمگن [۱۱]، اسید لوییس [۱۲]، بی حلال [۱۳] یا آبی [۱۴] انجام گرفته اند اشاره کرد.

در سال های اخیر، کاتالیست های زیرکونیم دار در بسیاری از تبدیل های آلی به کار رفته اند [۱۵]. در این میان به ویژه می توان به مطالعه انجام شده توسط راول و همکارانش اشاره داشت که از زیرکونیم سولفات دار برای سنتز بیس آریل متیلیدن های سیکلوپنتان آن و سیکلوهگزآن آن از مسیر واکنش های تراکم ضربدری آلدول استفاده کردند [۱۶]. آن ها با استفاده از یک روش شناخته شده کاتالیست را در دمای بالا تهیه کردند [۱۷]، در حالی که واکنش تراکم نیز به نوبه خود به تابش ریزموج نیاز

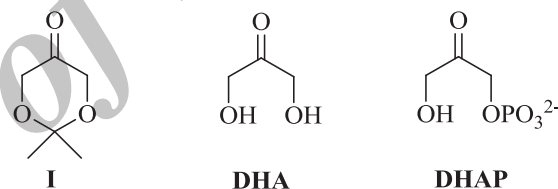
تراکم آلدول بی گمان یکی از کارآمدترین و پرکاربردترین روش های آزمایشگاهی و صنعتی برای سنتز سامانه های کربونیلی آلفا، بتا-سیرنشده است [۱]. این واکنش به طور معمول شامل افزایش هسته دوسطانه یک انولات به یک آلدئید و در ادامه زدایش آب از حد واسط بتا-هیدروکسی کربونیل تشکیل شده است تا سرانجام یک پیوند دوگانه کربن-کربن که با یک گروه کربونیل مزدوج است به دست آید [۲]. گروه $C=C-O$ زیرساختاری است که در بسیاری از ترکیب های طبیعی و مولکول های دارویی و زیستی حضور دارد [۳ تا ۵]. گروه جالبی از این گونه ترکیب ها بیس آریل متیلیدن های کتون های حلقوی هستند که بیشتر از مسیر یک تراکم آلدول ساخته می شوند [۶] و کاربردهای صنعتی و دارویی فراوانی دارند [۷ تا ۹]. این ترکیب ها

از این کتون استفاده‌های فراوانی در شیمی قندها، سنتزهای نامتقارن و سایر عرصه‌های شیمی آلی سنتزی می‌شود [۲۲]. در این شیوه، شرایط ملایم آبی و کاتالیست $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ و سدیم دودسیل سولفات (SDS) به کار رفته است که موجب می‌شود. که واکنشگرها به میزان کامل به فراورده مورد نظر تبدیل شوند، ضمن آن که بخش عمده واکنش‌ها بر سنتز مشتق‌های فلئوئوردار متمرکز شده است.

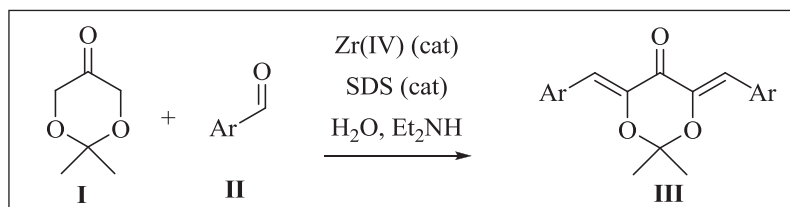
بخش تجربی

روش‌های آزمایشگاهی: حلال‌ها و واکنشگرها از شرکت‌های تجاری تهیه شدند و بدون خالص‌سازی و به همان گونه که دریافت شدند به کار رفتند. دی‌اتیل‌آمین با کلسیم هیدرید و در جو آرگون خشک و تقطیر شد. مقدار استوکیومتری محاسبه شده بر پایه خلوصی است که شرکت سازنده گزارش کرده است. برخی از مواد مانند آلدهیدها با دستگاه تقطیر جز به جز BUCHI B-580 تقطیر شدند. برای افزایش خلوص، حلال‌های تجاری تقطیر شدند. هم هوا کنش‌ها در دمای محیط انجام شدند. تغلیظ مواد در فاز آلی تحت فشار مکشی به وسیله دستگاه تبخیرگر چرخشی (BUCHI 461) انجام شد. کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) روی صفحه‌های سیلیکاژل مرک ۶۰ (F254) و ظهور لکه‌ها با لامپ فرابنفش (۲۵۴ nm) انجام شد. تجزیه طیفی جرمی با دستگاه 1000Fisons TRIO و یونش برخورد الکترون‌ها (EI) در ۷۰ الکترونولت انجام شد. طیف‌های فروسرخ با دستگاه تبدیل فوریه Bruker (IFS-88) و بر روی قرص KBr ثبت شد. طیف‌های NMR در محلول $CDCl_3$ در فرکانس ۵۰۰ MHz برای پروتون و در فرکانس ۱۲۵ MHz برای کربن به دست آمدند. جابه‌جایی‌های شیمیایی 1H NMR و ثابت‌های زوج شدن با

داشت. در ارتباط با برنامه‌های جاری که در زمینه گسترش شیمی هتروسیکل‌ها [۱۸ و ۱۹] و نیز در چارچوب پژوهش‌هایی که بر روی تراکم آلدول [۲۰ و ۲۱] داریم، بر آن شدیم تا به بررسی امکان سنتز مشتق‌های بیس‌آریل‌متیلیدن‌های سامانه ۲،۲-دی‌متیل-۳،۱-دی‌اکسان-۴-آن (کتون I) با استفاده از کاتالیست‌های زیرکونیم‌دار در شرایط به نسبت ملایم بپردازیم. این کتون معادل سنتزی دی‌هیدروکسی‌استون (DHA) و آنالوگ فسفردار آن (DHAP) است، دو حد واسطی که هر یک نقش بسیار حیاتی را به‌عنوان واحدهای ساختاری سه کربنی در چرخه‌های طبیعی سنتز مواد قندی ایفا می‌کنند. از آن‌جایی که DHA در فرم آزاد خود دچار واکنش‌های ناخواسته بسیاری می‌شود، به کارگیری فرم حفاظت شده آن یعنی کتون I کاربردهای بیشتری دارد [۲۲].



ترکیب‌های آلی فلئوئوردار از اهمیت بسیاری در بررسی‌های زیست‌شناختی برخوردارند [۲۳]. به‌ویژه چندین هتروسیکل فلئوئوردار وجود دارند که دارای اهمیت‌های دارویی و کاربردهای کشاورزی گسترده‌ای هستند [۲۴]. در حال حاضر حدود ۲۰٪ از داروهای تجاری از ترکیب‌های آلی فلئوئوردار هستند. اگر ترکیب‌های فلئوئورداری را که نامزد کاربردهای گوناگون دیگری شده‌اند را نیز در نظر بگیریم این رقم باز رشد بسیار بیشتری را نشان خواهد داد [۲۵]. از این‌رو، در اینجا به معرفی روش کارآمدی می‌پردازیم که با آن می‌توان به راحتی به سنتز مشتق‌های متفاوت ۲،۲-دی‌متیل-۳،۱-دی‌اکسان-۴-آن I دست یازید (شکل ۱).



شکل ۱ تراکم آلدول I با II در حضور $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ، سورفاکتانت، آب و دی‌اتیل‌آمین

(CDCl₃, 470 MHz) δ , ppm: -110.9; Mass spectrum (Ei, 70 eV), m/z (Irel, %): 342 [M]⁺ (10), 148 (12), 136 (64), 120 (48), 108 (100); Found, %: C 70.25; H 4.62. C₂₀H₁₆F₂O₃. Calculated, %: C 70.17; H 4.71.

(Z⁵, Z³)-۶،۴-بیس(۳-فلوئورو بنزیلیدن)-۲،۲-دی متیل-۳،۱-دی اکسان-۵-ان (3e)

(3Z,5Z)-4,6-Bis(3-fluorobenzylidene)-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-on. (315 mg, 92%), mp 106-108 °C (EtOAc). IR spectrum (KBr), ν , cm⁻¹: 1598 (C=O), 1282 (Ar-F); ¹HNMR spectrum (CDCl₃, 500 MHz), δ , ppm (*J*, Hz): 1.86 (6H, s, CH₃), 6.93 (2H, s, =CH), 7.05-7.08 (2H, ddd, *J* = 2.0, 6.0, 8.0 Hz), 7.35-7.39 (2H, m), 7.48 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.60 (2H, d, *J* = 10 Hz) ppm; ¹³CNMR spectrum (CDCl₃, 125 MHz), δ , ppm (*J*, Hz): 26.8 (CH₃), 102.1 (CMe₂), 115.3 (d, *J* = 3.0 Hz), 116.3 (d, *J* = 21.0 Hz), 117.2 (d, *J* = 22.5 Hz), 127.2 (d, *J* = 2.5 Hz), 130.3 (d, *J* = 8.0 Hz), 135.9 (d, *J* = 8.5 Hz), 146.2, 163.1 (d, *J* = 244.0 Hz, C-F), 177.8 (C=O); ¹⁹FNMR spectrum (CDCl₃, 470 MHz) δ , ppm: -112.9; Mass spectrum (Ei, 70 eV), m/z (Irel, %): 342 [M]⁺ (38), 283(12), 148(35), 136(100), 120(90); Found, %: C 69.95; H 4.81. C₂₀H₁₆F₂O₃. Calculated, %: C 70.17; H 4.71.

(Z⁵, Z³)-۶،۴-بیس(۲-فلوئورو بنزیلیدن)-۲،۲-دی متیل-۳،۱-دی اکسان-۵-ان (3f)

(3Z,5Z)-4,6-Bis(2-fluorobenzylidene)-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-one. (308 mg, 90%), mp 99-101 °C (EtOAc). IR spectrum (KBr), ν , cm⁻¹: 1600 (C=O), 1240 (Ar-F); ¹HNMR spectrum (CDCl₃, 500 MHz), δ , ppm (*J*, Hz): 1.86 (6H, s, CH₃), 7.12 (2H, dd, *J* = 9.0,

فرض رفتار مرتبها ولت عیین شدند. از دستگاه تجزیه عنصری CHN-O Thermo Finnigan Flash EA 1112 برای سنجش درصد عنصرهای موجود در فراوردهها استفاده شد.

روش کار برای تراکم آلدول

مخلوطی از ZrOCl₂.8H₂O (۱۰ درصد مولی) و SDS (۲۵ درصد مولی) در آب (۲۰ میلی لیتر) در دمای اتاق به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. به این مخلوط آلدئید (۲۰ میلیمول)، کتون ۱ (۱۰ میلی مول) و دی اتیل آمین (۱۰ میلی مول) افزوده شد و هم زدن تا زمانی ادامه یافت تا TLC نشان داد که واکنشگرها به طور کامل مصرف شده اند. در پایان فراوردهها در ظرف واکنش ته نشین و با صاف کردن جدا شدند. فراوردههای جامد پس از خشک شدن در اتیل استات و پترولیوم اتر نوبلور شدند. فراوردههای شناخته شده (3a-c) با مقایسه دادههای فیزیکی و طیفهای NMR آن ها با آنچه که در منابع گزارش شده است شناسایی شدند و محصولهای جدید نیز با روشهای ¹HNMR، IR، ¹³CNMR، ¹⁹FNMR، تجزیه عنصری و طیفبینی جرمی شناسایی و تعیین ساختار شدند.

دادههای طیفی فراوردههای جدید

(Z⁵, Z³)-۶،۴-بیس(۴-فلوئورو بنزیلیدن)-۲،۲-دی متیل-۳،۱-دی اکسان-۵-ان (3d)

(3Z,5Z)-4,6-Bis(4-fluorobenzylidene)-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-on. (301 mg, 88%), mp 124-126 °C (EtOAc). IR spectrum (KBr), ν , cm⁻¹: 1604 (C=O), 1220 (Ar-F); ¹HNMR spectrum (CDCl₃, 500 MHz), ν , ppm (*J*, Hz): 1.85 (6H, s, CH₃), 6.94 (2H, s, =CH), 7.11 (4H, dd, *J* = 8.5, 9.0 Hz, H Ar), 7.80 (4H, dd, *J* = 5.5, 9.0 Hz, H Ar); ¹³C NMR spectrum (CDCl₃, 125 MHz), δ , ppm (*J*, Hz): 26.8 (CH₃), 101.8 (CMe₂), 115.4, 116.1 (d, *J* = 21.5 Hz), 130.2 (d, *J* = 3.5 Hz), 133.1 (d, *J* = 8.0 Hz), 145.3 (d, *J* = 2.5 Hz), 163.2 (d, *J* = 250.0 Hz, C-F), 178.1 (C=O); ¹⁹FNMR spectrum

تراکم آلدول بین I و بنزالدهید مورد بررسی قرار گرفت. در شرایط بهینه (SDS، $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ، آب و دی اتیل آمین)، محصول 3a طی مدت زمان ۲ ساعت به مقدار ۸۲٪ تشکیل و در ظرف واکنش رسوب کرد (ردیف ۱). به کارگیری سایر آمین ها نیز منجر به تشکیل 3a اما به میزان کمتری شد. در غیبت یک آمین، SDS یا آب، واکنش یا به توقف کامل رسید یا مقدار بسیار کمتری از فراورده را در زمان های بلندتری به دست داد. از سوی دیگر، به کارگیری $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ منجر به تکمیل سریع تر واکنش و نیز تشینی خودبه خودی فراورده در پایان شد. استفاده از سایر آلدیهای آروماتیک دارای استخلاف های الکترون دهنده (ردیف ۲)، الکترون کشنده (ردیف ۳)، فلئور (ردیف های ۴ تا ۶) و تری فلئورومتیل (ردیف ۷) نیز در هر مورد منجر به تشکیل فراورده های مورد نظر 3b-g شد.

ساختار فراورده ها با استفاده از داده های NMR آن ها تعیین شد. برای نمونه در مورد ترکیب 3e، در طیف 1H NMR پیک دو گروه متیل در حدود ۲ پی پی ام ظاهر شده است و ۴ پروتون آروماتیک به همراه تک پروتون وینیلی از ۶٫۹۲ تا ۷٫۶۱ پی پی ام با چندگانگی های ویژه خود ظاهر شده اند، ضمن آن که پروتون های مجاور اتم فلئور شکافتگی اضافی با اتم های هیدروژن همسایه را نشان می دهند (شکل ۲-الف). همچنین در طیف ^{13}C NMR همین ترکیب (شکل ۲-ب)، ۱۱ سری پیک مربوط به انواع کربن های موجود در ساختار 3e قابل تشخیص است. در این جا نیز دوتایی شدن پیک های مربوط به کربن های مجاور کربن متصل به اتم فلئور به روشنی مشاهده می شود.

بر اساس این نتیجه ها، یک مسیر سازگاری را که در شکل ۳ نشان داده شده است می توان برای واکنش پیشنهاد داد. نخست پیوند گروه کربونیل به اسید لویس، فرایند پروتون زدایی هیدروژن آلفا به وسیله ی آمین را میسر می سازد. سپس انولات به دست آمده به آلدید حمله می کند تا فراورده آلدول به دست آید که این آخری خود با خروج آب تراکم نهایی را موجب می شود. تکرار این مراحل در دیگر متیلن آلفای کتون اولیه منجر به تشکیل و رسوب فراورده نهایی می شود.

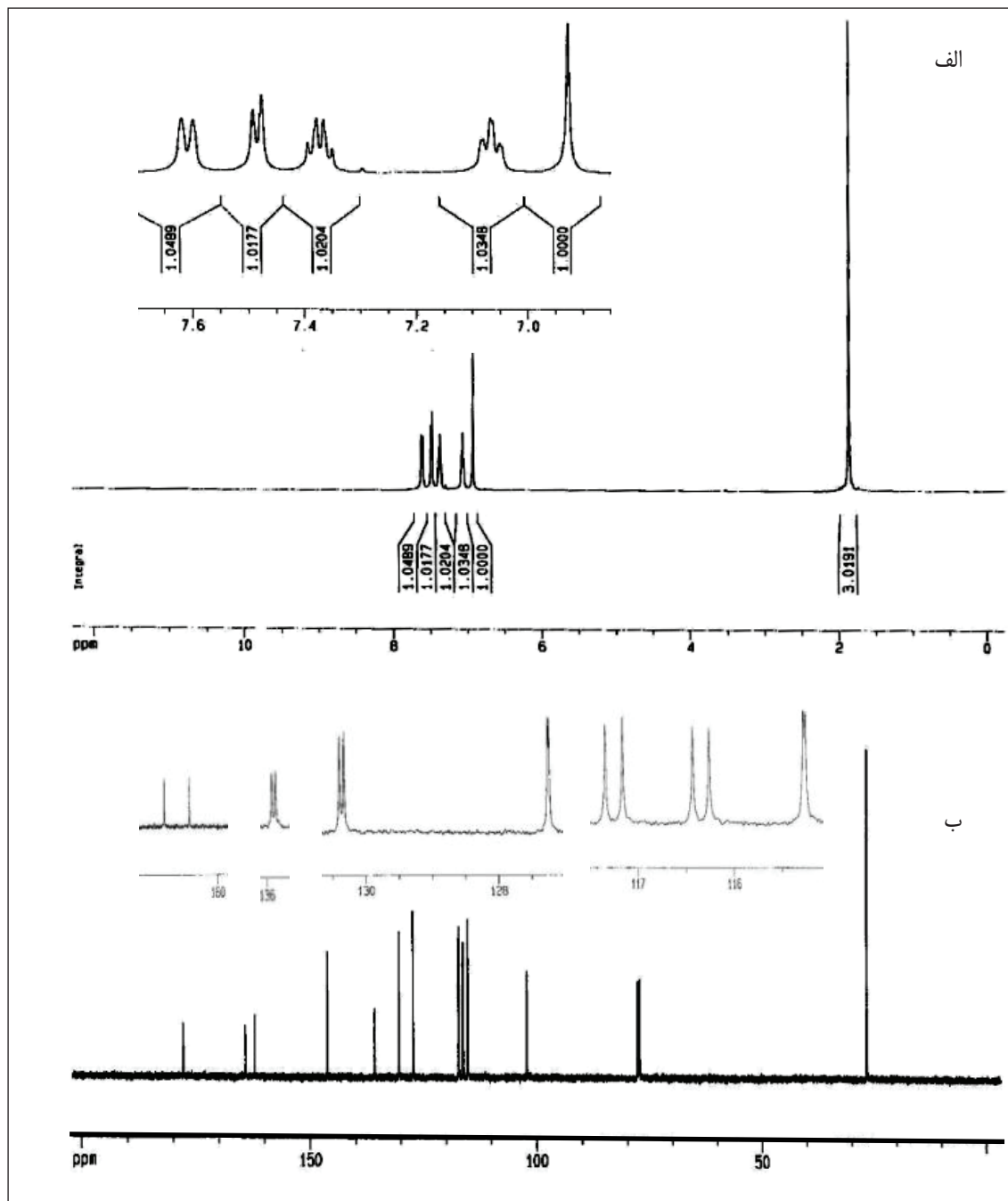
9.5 Hz), 7.20 (2H, dd, $J = 7.5, 7.5$ Hz), 7.26 (2H, s, =CH), 7.31-7.36 (2H, m), 8.15 (2H, dd, $J = 7.5, 7.5$ Hz); ^{13}C NMR spectrum ($CDCl_3$, 125 MHz), δ , ppm (J , Hz): 26.8 (CH₃), 102.1 (CMe₂), 107.5 (d, $J = 7.5$ Hz), 115.8 (d, $J = 22.0$ Hz), 122.1 (d, $J = 11.0$ Hz), 124.5 (d, $J = 3.5$ Hz), 130.9 (d, $J = 8.5$ Hz), 131.2 (d, $J = 1.5$ Hz), 146.5 (d, $J = 1.5$ Hz), 161.6 (d, $J = 252.0$ Hz, C-F), 177.5 (C=O); ^{19}F NMR spectrum ($CDCl_3$, 470 MHz) δ , ppm: -114.6; Mass spectrum (Ei, 70 eV), m/z (Irel, %): 342 [M]⁺ (10), 138(92), 120(73), 108(100); Found, %: C 70.40; H 4.66. C₂₀H₁₆F₂O₃. Calculated, %: C 70.17; H 4.71.

(Z^۳, Z^۵)-۲،۲-دی متیل-۴،۴-بیس (۴-تری فلئورومتیل) بنزیلیدن-(۱-۳-دی اکسان-۵-ان (3g)

(4Z,6Z)-2,2-Dimethyl-4,6-bis(4-(trifluoromethyl)benzylidene)-1,3-dioxan-5-one. (398 mg, 90%), mp 143-145 °C (EtOAc). IR spectrum (KBr), ν , cm⁻¹: 1612 (C=O), 1285 (CF₃); 1H NMR spectrum ($CDCl_3$, 500 MHz), δ , ppm (J , Hz): 1.87 (6H, s, CH₃), 7.00 (2H, s, =CH), 7.67 (4H, d, $J = 8.0$ Hz, H Ar), 7.89 (4H, d, $J = 8.0$ Hz, H Ar); ^{13}C NMR spectrum ($CDCl_3$, 125 MHz), δ , ppm (J , Hz): 26.8 (CH₃), 102.3 (CMe₂), 114.8, 124.4 (q, $J = 270.0$ Hz, CF₃), 125.8 (q, $J = 3.5$ Hz), 130.4 (q, $J = 32.5$ Hz, C-CF₃), 131.2, 137.1, 146.7, 177.8 (C=O); ^{19}F NMR spectrum ($CDCl_3$, 470 MHz) δ , ppm: -63.2; Mass spectrum (Ei, 70 eV), m/z (Irel, %): 442 [M]⁺ (10), 198(28), 186(100), 170(60), 158 (90); Found, %: C 59.93; H 3.80. C₂₂H₁₆F₆O₃. Calculated, %: C 59.73; H 3.65.

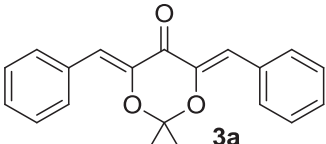
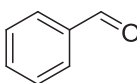
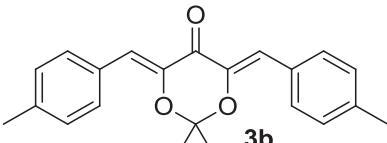
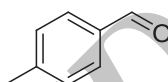
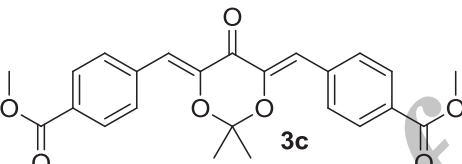
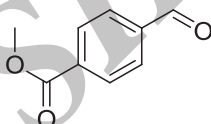
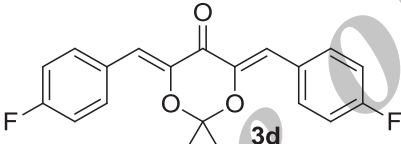
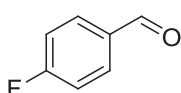
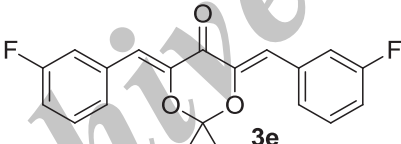
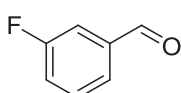
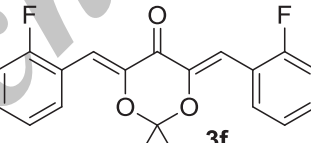
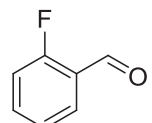
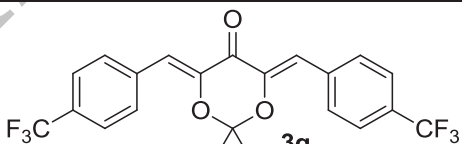
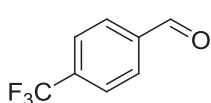
نتیجه ها و بحث

جدول ۱ خلاصه ای از نتیجه های به دست آمده از تراکم آلدول بین کتون I و آلدیهای گوناگون را نشان می دهد. نخست



شکل ۲ طیف‌های HNMR (الف) کربن و (ب) فراورده 3e

جدول ۱ بازده و فراورده‌های تراکم آلدول I در شرایط بهینه

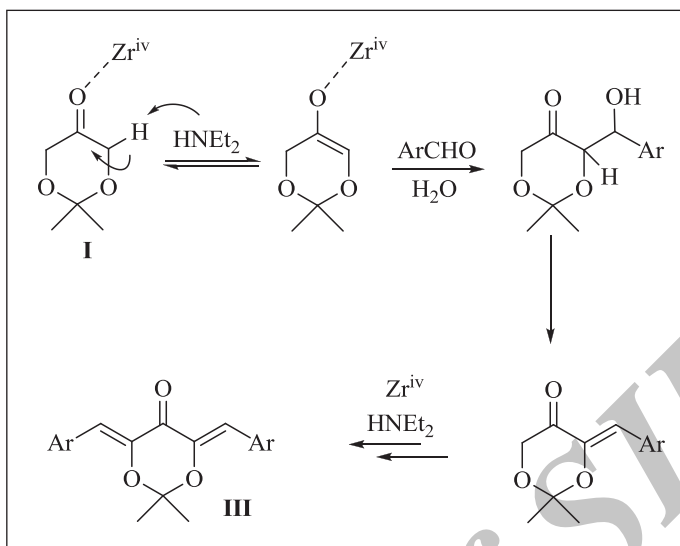
بازده (%) *	محصول	آلدهید	ردیف
۸۲	 3a		۱
۸۵	 3b		۲
۸۹	 3c		۳
۸۸	 3d		۴
۹۲	 3e		۵
۹۰	 3f		۶
۹۰	 3g		۷

* بر مبنای وزن فراورده‌های جدا شده

نتیجه‌گیری

فلوئوردار آن که از نظر زیست‌شناختی با اهمیت به شمار می‌روند به دست می‌دهد. واکنش‌ها در حضور کاتالیست $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ و با استفاده از مقدارهای کاتالیتیکی یک سورفاکتانت و یک اسید لویس به انجام می‌رسند و فراورده‌های واکنش خودبه‌خود در

به‌طور خلاصه باید گفت که این روش، مسیر مناسب و کارآمدی را برای تهیه مشتق‌های گوناگون بیس‌آریل‌متیلیدن‌های کتون ۲،۲-دی‌متیل-۱-دی‌اکسان-۴-ان به‌ویژه مشتق‌های



شکل ۳ سازوکار پیشنهاد واکنش

سپاسگزاری

از معاونت پژوهشی و فناوری پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران برای فراهم‌آوری منابع مالی این پژوهش نهایت سپاسگزاری را ابراز می‌دارد.

ته ظرف رسوب می‌کنند که این خود فرایند جداسازی نهایی را بسیار کم‌هزینه، ساده و سریع می‌سازد، فرایندی که به‌طور معمول در سایر روش‌های مرتبط طولانی، خسته‌کننده و هزینه‌بر است.

مراجع

- [1] Larock, R. C.; Comprehensive organic transformations, 2nd ed., Wiley-VCH, New York, 1999.
- [2] Smith, M. B.; March, J.; March's advanced organic chemistry, 6th ed., John Wiley and Sons, New York, 2007.
- [3] Romano, J. J.; Casillas, E.; Tetrahedron Lett.,46, 2323-2326, 2005.
- [4] Juvale, K.; Pape, V. F. S.; Wiese, M.; Bioorg. Med. Chem.,20, 346-355, 2012.
- [5] LoPachin, R. M.; Barber, D. S.; Gavin, T.; Toxicol. Sci.,104, 235-249, 2008.
- [6] Hathaway, B. A. J.; Chem. Educ.,64, 367-368, 1987.
- [7] Selvendiran, K.; Ahmed, S.; Dayton, A.; Kuppusamy, M. L.; Tazi, M.; Bratasz, A.; Tong, L.; Rivera, B. K.; Kálai, T.; Hideg, K.; Kuppusamy, P.; Free Radical Bio. Med.,48, 1228-1235, 2010.
- [8] Artico, M.; Di Santo, R.; Costi, R.; Novellino, E.; Greco, G.; Massa, S.; Tramintano, E.; Marongiu, M. E.; De Montis, A.; La Colla, P.; J. Med. Chem.,41, 3948-3960, 1998.
- [9] Gangadhara, K. K.; Polymer,36, 1903-1910, 1995.
- [10] Singh, N.; Pandey, S. K.; Anand, N.; Dwive-

- di, R.; Singh, S.; Sinha, S. K.; Chaturvedi, V.; Jaiswal, N.; Srivastava, A. K.; Shah, P.; Siddiqui, M. I.; Tripathi, R. P.; Bioorg. Med. Chem. Lett., 21, 4404-4408, 2011.
- [11] Riadi, Y.; Mamouni, R.; Azzalou, R.; Boulahjar, R.; Abrouki, Y.; El Haddad, M.; Routier, S.; Guillaumet, G.; Lazar, S.; Tetrahedron Lett., 51, 6715-6717, 2010.
- [12] Motiur Rahman, A. F. M.; Jeong, B.-S.; Kim, D. H.; Park, J. K.; Lee, E. S.; Jahng, Y.; Tetrahedron, 63, 2426-2431, 2007.
- [13] Jadhav, S. V.; Suresh, E.; Bajaj, H. C.; Green Chem. Lett. Rev., 4, 249-256, 2011.
- [14] Abaee, M. S.; Mojtahedi, M. M.; Forghani, S.; Ghandchi, N. M.; Forouzani, M.; Sharifi, R.; Chaharnazm, B.; J. Braz. Chem. Soc., 20, 1895-1900, 2009.
- [15] Reddy, B. M.; Patil, M. K.; Chem. Rev., 109, 2185-2208, 2009.
- [16] Rawal, K.; Mishra, M. K.; Dixit, M.; Srinivasarao, M.; J. Ind. Eng. Chem., 18, 1474-1481, 2012.
- [17] Mishra, M. K.; Tyagi, B.; Jasra, R. V.; J. Mol. Catal. A Chem., 223, 61-65, 2004.
- [18] Abaee, M. S.; Mojtahedi, M. M.; Pasha, G. F.; Akbarzadeh, E.; Shockravi, A.; Mesbah, A. W.; Massa, W.; Org. Lett., 13, 5282-5285, 2011.
- [19] Azizian, J.; Mirza, B.; Mojtahedi, M. M.; Abaee, M. S.; Sargordan, M.; J. Fluorine Chem., 129, 1083-1089, 2008.
- [20] Mojtahedi, M. M.; Abaee, M. S.; Khakbaz, M.; Alishiri, T.; Samianifard, M.; Mesbah, A. W.; Harms, K.; Synthesis, 3821-3826, 2011.
- [21] Abaee, M. S.; Mojtahedi, M. M.; Zahedi, M. M.; Sharifi, R.; Khavasi, H.; Synthesis, 39, 3339-3344, 2007.
- [22] Enders, D.; Voith, M.; Lenzen, A.; Angew. Chem. Int. Ed., 44, 1304-1325, 2005.
- [23] Hiyama, T.; Organofluorine compounds, Springer-Verlag, Berlin, 2000.
- [24] Frezza, M.; Balestrino, D.; Soulere, L.; Reverchon, S.; Queneau, Y.; Forestier, C.; Doutheau, A.; Eur. J. Org. Chem., 4731-4736, 2006.
- [25] O'Hagan, D.; J. Fluorine Chem., 131, 1071-1081, 2010.

An efficient method for the synthesis of bisarylmethylidenes of 2,2-dimethyl-1,3-dioxane-5-one via the aldol condensation with aromatic aldehydes

M.S. Abaee,^{1,*} M.M. Mojtahedi¹ and E. Mehraki²

1. Prof. of Organic Chemistry, Institute of Science and New Technologies, Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Tehran, Iran
2. MSc in Chemistry, Institute of Science and New Technologies, Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Tehran, Iran

Received: October 2014, Revised: December 2014, Accepted: February 2015

Abstract: In this research, catalytic properties of $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ in preparation of various bisarylmethylene derivatives of 2,2-dimethyl-1,3-dioxane-5-one have been studied by using catalytic amounts of SDS and $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ in the presence of water and diethylamine. Reactions take place at room temperature and high yields of the respective products are formed in short times. At the end, products precipitate spontaneously in the reaction mixtures. Thus, the products are separated easily by simple filtration and cumbersome chromatographic procedures are avoided.

Keywords: Bisarylmethylidenes, Aldol condensation, Organocatalysts, Aqueous conditions, Dioxane-5-one