

UOT 547.057+547.51+547.7/.8

N.Y.Əhmədova¹, E.İ.Məmmədov²
Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti¹
Azərbaycan Texniki Universiteti²
hasanovanur@gmail.com
mammadov.elman@rambler.ru

1,2 – VƏ 1,2,4–ƏVƏZLİ PİRROLLARIN YENİ SİNTEZİ

Açar sözlər: tsikloalkankarbon turşularının xloranhidridləri; 3-xlor- və 2-metil-3-xlorpropenlər; 1-tsikloalkil-3-R¹-3,4-dixlor-1-butanonlar; 1-tsikloalkil-3-R¹-4-xlor-2-buten-1-onlar; 1,2- və 1,2,4-əvəzli pirrollar

Tsikloalkankarbon turşuları xloranhidridlərinin 3-xlor- və 2-metil-3-xlorpropenlərə elektrofil birləşmə reaksiyasından 1-tsikloalkil-3-R¹-3,4-dixlor-1-butanonlar alınmış və onların DMFA mühitində Na₂CO₃ ilə qarşılıqlı təsirdən 1-tsikloalkil-3-R¹-4-xlor-2-buten-1-onlar əmələ gəlmişdir. İQ və NMR ¹H spektrlərinin məlumatlarına görə doymamış xlorketonların konformer formaları göstərilmişdir. Tsikloalkiləvəzli doymuş və doymamış xlorketonların efir və ya su-efir mühitində 35 - 40°C temperaturda etanolaminlə reaksiyasından 1,2- və 1,2,4 - əvəzli pirrol birləşmələri alınmışdır. Sintez olunmuş doymuş və doymamış xlorketonların, 1,2- və 1,2,4- əvəzli pirrolların quruluşları İQ və NMR ¹H spektrlərinin məlumatlarına görə təsdiq olunmuşdur.

Н.Я.Ахмедова, Э.И.Маммадов

НОВЫЙ СИНТЕЗ 1,2- И 1,2,4-ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРРОЛОВ

Ключевые слова: хлорангидриды циклоалканкарбоновых кислот; 3-хлор- и 2-метил-3-хлорпропены; 1-циклоалкил-3-R¹-3,4-дихлор-1-бутаноны; 1-циклоалкил-3-R¹-4-хлор-2-бутен-1-оны; 1,2- и 1,2,4-замещенные пирролы

При электрофильном присоединении хлорангидридов циклоалканкарбоновых кислот к 3-хлор- и 2-метил-3-хлорпропенам были получены 1-циклоалкил-3-R¹-3,4-дихлор-1-бутаноны, которые при обработке с карбонатом натрия в ДМФА образуются 1-циклоалкил-3-R¹-4-хлор-2-бутен-1-оны. По данным ИК и ЯМР ¹H спектроскопии были показаны конформерные формы ненасыщенных хлоркетонов. При реакции циклоалкилзамещенных насыщенных и ненасыщенных хлоркетонов с этаноламином в среде эфира или водно-эфирной при температуре 35 - 40°C образуются 1,2- и 1,2,4-производные пиррола. Строение синтезированных насыщенных и ненасыщенных хлоркетонов, 1,2- и 1,2,4-замещенных пирролов были подтверждены данными спектров ИК и ЯМР ¹H.

N.Y.Ahmadova, E.I.Mammadov

NEW SYNTHESIS OF 1,2- AND 1,2,4-SUBSTITUTED PYRROLES

Keywords: acid chlorides of cycloalkanecarboxylic acids; 3-chloro- and 2-methyl-3-chloropropenes; 1-cycloalkyl-3-R¹-3,4-dichloro-1-butanones; 1-cycloalkyl-3-R¹-4-chloro-2-buten-1-ones; 1,2- and 1,2,4-substituted pyrroles

Electrophilic addition of cycloalkanecarboxylic acid chlorides to 3-chloro- and 2-methyl-3-chloropropenes gave 1-cycloalkyl-3-R¹-3,4-dichloro-1-butanones, which, upon treatment with sodium carbonate in DMFA, form 1-cycloalkyl-3-R¹-4-chloro-2-buten-1-ones. According to IR and NMR ¹H spectroscopy, conformer forms of unsaturated chloroketenes were shown. During the reaction of cycloalkylsubstituted saturated and unsaturated chloroketones with ethanolamine in ether or water-ether media at a temperature of 35 - 40°C 1,2- and 1,2,4-pyrrole derivatives are formed. The structures of the synthesized saturated and unsaturated chloroketones, 1,2- and 1,2,4-substituted pyrroles were confirmed by IR and NMR ¹H spectra.

GİRİŞ

Xlor atomu, ikiqat rabitə və karbonil qrupu kimi aktiv funksional qruplar saxlayan doymuş və doymamış xlorketonlar bir- və ya ikiheteroatomlu beş- və altıüzvlü heterotsiklik birləşmələrin sintezi üçün vacib və perspektivli birləşmələr sinfinə aiddirlər [1-6]. Karbon turşuları xloranhidridlərinin Lüs tipli turşuların (Fridel-Krafts katalizatorları) iştirakı ilə doymamış karbohidrogenlərə və onların xlorəvəzli törəmələrinə elektrofil birləşmə reaksiyaları xlorketonların alınmasının ən mühüm reaksiyalarından biridir [1; 5-8]. Bu reaksiyalarda xlorəvəzli karbon turşularından istifadə edilməsi alınan xlorketonların funksionallığını artırır [5; 9-11].

Bir çox təbii birləşmələrin tərkibinə daxil olan pirrol törəmələri canlı orqanizmlərdə mühüm fizioloji funksiyalar yerinə yetirirlər. Pirrol həlqəsi hemoqlobinin, xlorofillin, bir çox alkaloidlərin, dərman maddələrinin, amin turşuların və s. tərkibinə daxildir [12-14].

Məlumdur ki, asilxloridlərin allil tipli xloridlərə elektrofil birləşmə məhsulları birli aminlərin təsiri ilə pirrol törəmələrinə çevrilirlər [15-17].

Təqdim olunan işin məqsədi tsikloalkan(xlor- və metiltsikloalkan)karbon turşuları xloranhidridlərinin 3-xlor- və 2-metil-3-xlorpropenlərə elektrofil birləşmə məhsullarına etanolaminlə təsir etməklə yeni sinif 2-tsikloalkil-N-funksionaləvəzli pirrol törəmələrinin sintezidir.

Təcrübi hissə

İQ spektrlər “UR-20” spektrometrində nazik təbəqə şəklində, NMR ^1H spektrləri isə “Bruker AM-360” (360 Mhs) cihazında(daxili standart- HMDS və ya TMS) çəkilməşlər.

Başlanğıc maddələrdən 3-xlorpropen satışda olan reaktivdən istifadə edilmiş, 2-metil-3-xlorpropen isə məlum üsulla [18] alınmış və aşağıdakı fiziki sabitlərə malik olmuşdur: t_{qayn} 72-73°C; n_D^{20} 1.4275; d_4^{20} 0.9283. Ədəbiyyat [18] məlumatları: t_{qayn} 72-72,5 °C; n_D^{20} 1.4268; d_4^{20} 0.9268.

Tsikloalkankarbon turşularının xloranhidridləri uyğun turşuların PCl_3 və ya SOCl_2 ilə qarşılıqlı təsirdən alınmışdır [19].

1. 1-Tsikloalkil-3- R^1 -4-xlor-2-buten-1-onların(VIIa-h, VIIIa-h) sintezi.

0.1 mol Ia-h xloranhidridləri 0.12 mol 3-xlorpropen(IIa) və ya 2-metil-3-xlorpropen(IIb) 14.7q (0.11 mol) AlCl_3 iştirakı ilə -15 ÷ -20°C temperaturda kondensləşdirilir [9]. Həlledicilər su nasosunda qovulduqdan sonra reaksiya məhsulu damcı qıfı ilə 11.7q (0.11 mol) natrium karbonatın 50 ml dimetilformamiddə (DMFA) suspenziyasına 80°C temperaturda əlavə edilir, 20 dəq qarışdırılır, soyudulur, 200 ml su əlavə edilir, efirlə(2x100 ml) ekstraksiya olunur və efir təbəqəsi su, 0,1 N HCl və təkrar su ilə yuyulur, Na_2SO_4 üzərində qurudulur. Efir qovulur, qalıq vakuumda distillə edilir. Alınan doymamış xlorketonların(VIIa-h, VIIIa-h) xarakteristikaları cədvəl 1-də verilmişdir.

2. 1-(2-hidroksietil)-2-tsikloalkil-4- R^1 -pirrolların(IXa-f, Xa,b,d-f) alınması.

A üsulu. 0.1 mol Ia-f(Ia,b,d-f) xloranhidridləri 0.12 mol IIa(IIb) xloridləri ilə kondensləşdirilir [9], həlledicilər su nasosu ilə qovulur, qalıq isə 100 ml mütləq efirdə həll edilir. Alınan məhlula -10°C temperaturda damcı qıfı ilə 18.3q (0.3 mol) etanolaminin (EA) 30 ml efirdə qarışığı əlavə olunur. Reaksiya qarışığı 5-6 saat su hamamında qızdırılır, soyudulur, su, 10%-li Na_2CO_3 , təkrar su ilə yuyulur və Na_2SO_4 üzərində qurudulur. Həllədici qovulur, qalıq isə vakuumda distillə edilərək 1-(2-hidroksietil)-2-tsikloalkil-4- R^1 -pirrolları(IXa-f, Xa,b,d-f) alınır ki, onların da bəzi xarakteristikaları cədvəl 1-də göstərilmişdir.

Göstərilən reaksiya III,IV:EA:TEA(trietilamin)=1:1:2 nisbətində efir və ya su-efir mühitində aparılmış və IXa-f, Xa,b,d-f pirrolları alınmışdır.

B üsulu. 0.1 mol VIIa-f, VIIIa,b,d-f doymamış xlorketonların 0.2 mol etanolaminlə efir və ya su-efir mühitində, 35 - 40°C temperaturda reaksiyasından IXa-f, Xa,b,d-f pirrolları sintez olunmuşdur. Reaksiya VII,VIII:EA:TEA=1:1:1 nisbətində efir və ya su-efir mühitində eyni üsulla aparılmış və alınmış IXa-f, Xa,b,d-f pirrolların xarakteristikaları və spektral göstəriciləri IIIa-f, IVa,b,d-f dixloridlərindən alınan pirrollarla tamamilə eynidir.

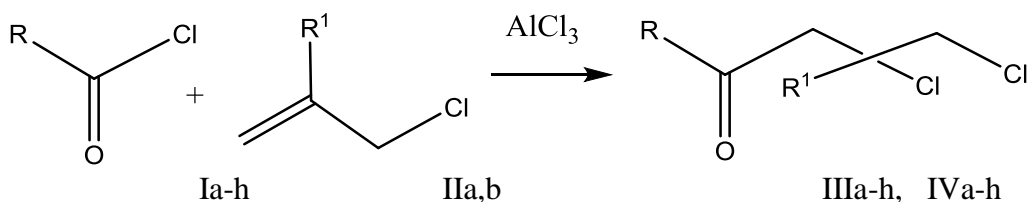
Cədvəl 1.

VIIa-h, VIIIa-h, IXa-f və Xa,b,d-f birləşmələrinin xarakteristikası

Birləşmə	R	R'	T _{qayn.} , °C (mm Hg st)	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Çıxım, %
VIIa	ts-C ₅ H ₉	H	105-107(3)	1.4945	1.0897	64
VIIb	ts-C ₆ H ₁₁	H	112-115(3)	1.4960	1.0764	68
VIIc	1-Cl-ts-C ₅ H ₈	H	118-121(3)	1.5100	1.2118	65
VIIId	1-Cl-ts-C ₆ H ₁₀	H	139-140(5)	1.5240	1.2103	61
VIIe	4-Cl-ts-C ₆ H ₁₀	H	135-137(5)	1.5215	1.2086	63
VIIIf	2-Me-ts-C ₆ H ₁₀	H	122-125(3)	1.4925	1.0584	62
VIIg	2-Me-4-Cl-ts-C ₆ H ₉	H	144-146(5)	1.5245	1.2072	66
VIIh	1,4-Cl ₂ -ts-C ₆ H ₉	H	150-153(5)	1.5305	1.3193	68
VIIIa	ts-C ₅ H ₉	CH ₃	110-112(3)	1.4905	1.0768	71
VIIIb	ts-C ₆ H ₁₁	CH ₃	120-122(6)	1.4890	1.0623	69
VIIIc	1-Cl-ts-C ₅ H ₈	CH ₃	126-130(8)	1.5060	1.2082	68
VIIIId	1-Cl-ts-C ₆ H ₁₀	CH ₃	152-154(10)	1.5212	1.2074	65
VIIIe	4-Cl-ts-C ₆ H ₁₀	CH ₃	149-151(10)	1.5206	1.2063	63
VIIIIf	2-Me-ts-C ₆ H ₁₀	CH ₃	128-130(3)	1.4915	1.0412	70
VIIIg	2-Me-4-Cl-ts-C ₆ H ₉	CH ₃	152-154(5)	1.5240	1.1865	68
VIIIh	1,4-Cl ₂ -ts-C ₆ H ₉	CH ₃	158-160(6)	1.5295	1.3084	66
IXa	ts-C ₅ H ₉	H	133-134(5)	1.5260	1.0207	55
IXb	ts-C ₆ H ₁₁	H	153-155(5)	1.5245	1.0430	62
IXc	1-Cl-ts-C ₅ H ₈	H	148-150(2)	1.5375	1.1663	52
IXd	1-Cl-ts-C ₆ H ₁₀	H	174-176(2)	1.5395	1.1628	56
IXe	4-Cl-ts-C ₆ H ₁₀	H	170-172(2)	1.5380	1.1704	60
IXf	2-Me-ts-C ₆ H ₁₀	H	160-162(3)	1.5185	1.0015	58
Xa	ts-C ₅ H ₉	CH ₃	121-122(1)	1.5230	1.0114	54
Xb	ts-C ₆ H ₁₁	CH ₃	134-136(1)	1.5205	1.0347	67
Xd	1-Cl-ts-C ₆ H ₁₀	CH ₃	165-168(1)	1.5360	1.1692	61
Xe	4-Cl-ts-C ₆ H ₁₀	CH ₃	164-167(1)	1.5345	1.1685	55
Xf	2-Me-ts-C ₆ H ₁₀	CH ₃	141-143(1)	1.5145	0.9987	52

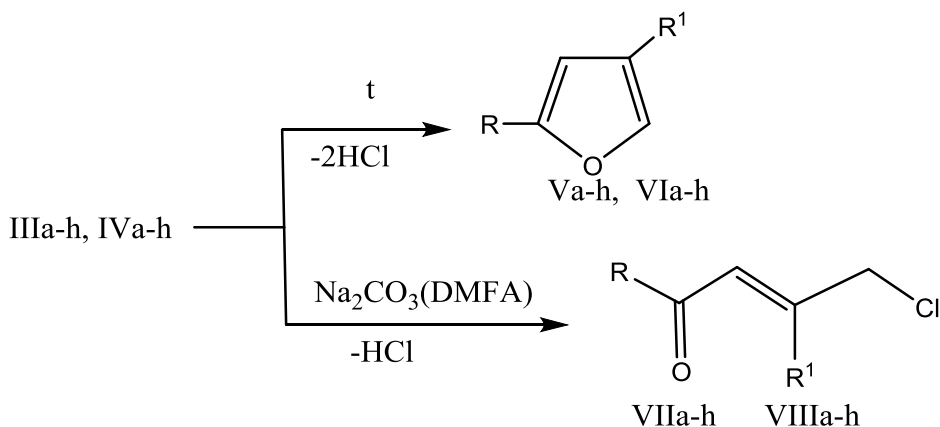
Alınmış nəticələr və onların təhlili

Tsikloalkankarbon turşuları xloranhidridlərinin və onların xlor törəmələrinin 3-xlor- və 2-metil-3-xlorpropenlərə AlCl₃ katalizatoru iştirakı ilə dixloretan və ya xloroform mühitində -15 ÷ -20⁰C temperaturda elektrofil birləşmə reaksiyaları Markovnikov qaydası üzrə gedir və reaksiyanın ilk məhsulu 1-tsikloalkil-3-R¹-3,4-dixlor-1-butanonlar (IIIa-h, IVa-h) olur [8; 9].



Ia-h, IIIa-h, IVa-h R=ts-C₅H₉(a), ts-C₆H₁₁(b), 1-Cl-ts-C₅H₈(c), 1-Cl-ts-C₆H₁₀(d), 4-Cl-ts-C₆H₁₀(e), 2-Me-ts-C₆H₁₀(f), 2-Me-4-Cl-ts-C₆H₉(g), 1,4-Cl₂-ts-C₆H₉(h); R¹=H (IIa, IIIa-h); R¹=Me (IIb, IVa-h).

Məlumdur ki, IIIa-h və IVa-h dixlorbutanonlar vakuum altında distillə olunaraq asanlıqla 2- və 2,4- əvəzli furan birləşmələrinə (Va-h, VIa-h) çevrilirlər [9], ancaq onlara DMFA mühitində 80-85⁰C temperaturda Na₂CO₃-lə təsir etdikdə 60-75⁰ % çıxımla 1-tsikloalkil-3-R¹-4-xlor-2-buten-1-onlar (VIIa-h, VIIIa-h) alınır.

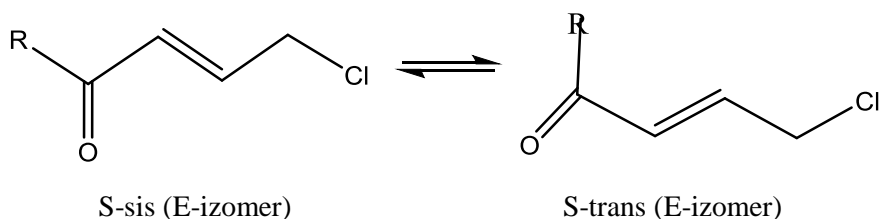


R və R¹ yuxarıda göstərilənlərdir.

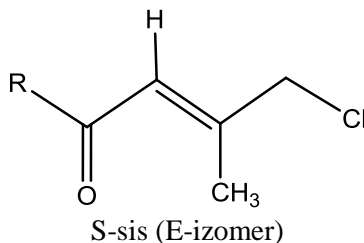
VII,VIII doymamış xlorketonların quruluşu İQ və NMR ¹H spektrlərinə görə müəyyən olunmuşdur (Cədvəl 2).

VIIb,d,f birləşmələrinin NMR ¹H spektrində ikiqat rabitənin iki hidrogen atomu multiplet (m) şəklində 6.1-7.2 m.h. sahəsində, VIIIb,d,f doymamış xlorketonların bir hidrogen atomu isə genişlənmiş sinqlet (gen.s) şəklində 6.18-6.22 m.h. sahəsində özlərini göstərir (Cədvəl 2).

VIIb,d,f doymamış xlorketonların İQ spektrlərində aşağıdakı xarakterik udulma sahələri müəyyən edilmişdir (sm⁻¹): 1700-1704 (ν_{C=O}, S-sis), 1680-1686 (ν_{C=O}, S-trans), 1630-1636 (ν_{C=C}), 960-990(δ_{CH}), 750-800(ν_{C-Cl}). Karbonil qrupu və ikiqat rabitənin valent rəqsi udulma sahələrinin fərqi (Δν >70 sm⁻¹ S-sis, Δν < 70 sm⁻¹ isə S-trans konformerlərinə uyğun gəlir) göstərir ki, VII birləşmələri S-sis və S-trans konformerlərinin bərabər qarışığından ibarətdir:



VII doymamış ketonlarından fərqli olaraq 1-tsikloalkil-3-metil-4-xlor-2-buten-1-onların (VIIb,d,f) İQ spektrlərinin $1690-1699\text{ sm}^{-1}$ udulma sahəsində karbonil qrupuna uyğun gələn ancaq bir ədəd intensiv siqnal meydana çıxır ki, o da üçəvəzli ikiqat rabitənin ($1620-1627\text{ sm}^{-1}$) udulma sahəsində özünü göstərən siqnalının intensivliyi ilə müqayisə olunandır və həmin qrupların tezlikləri arasındakı fərq ($\Delta\nu = \nu_{\text{C=O}} - \nu_{\text{C=C}}$) 70 sm^{-1} -dən böyükdür. Bu göstərir ki, VIII doymamış xlorketonları, əsasən S-sis konformasiya formasında olur.



Beləliklə, karbonil qrupuna görə β -vəziyyətdə olan metil qrupu VIII doymamış xlorketonlarda S-trans konformerlərini destabilləşdirir.

Sintez olunmuş VII və VIII doymamış xlorketonları polifunksional birləşmələrə ($>\text{C=O}$; $>\text{C=C}$; $-\text{Cl}$) aiddir və pirrol törəmələrinə çevrilməsi üçün əlverişli başlanğıc maddələrdir.

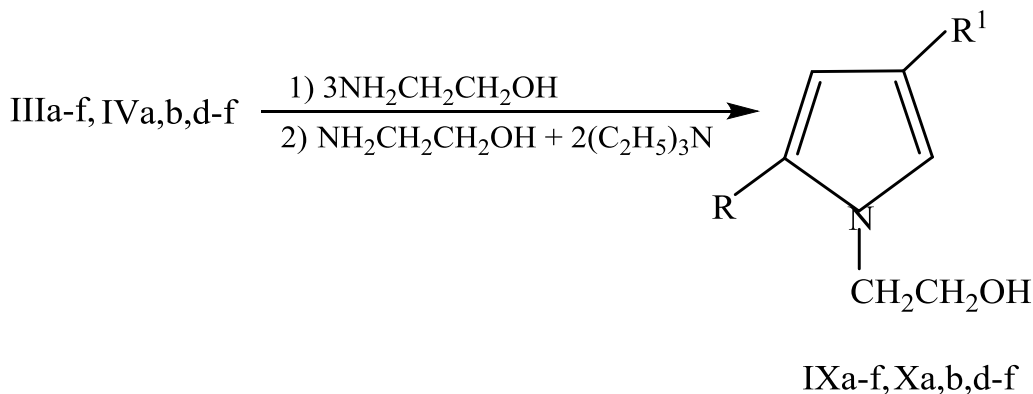
Cədvəl 2.

VIIb,d,f və VIIIb,d,f doymamış ketonların İQ və NMR¹H spektrləri

Birləşmə	NMR ¹ H spektrləri (δ , m.h.)	İQ spektrləri (sm^{-1})
VIIb	1.1-2.1 m (10H, CH ₂ ts); 2.54 m (1H, CHts); 4.18 d (2H, CH ₂ Cl); 6.1-7.1 m (2H, CH=CH)	1705($\nu_{\text{C=O}}$); 1684 ($\nu_{\text{C=O}}$); 1630($\nu_{\text{C=C}}$); 970(δ_{CH}).
VIIId	1.3-2.2 m (10H, CH ₂ ts); 4.21 d (2H, CH ₂ Cl); 6.1-7.2 m (2H, CH=CH)	1710($\nu_{\text{C=O}}$); 1698($\nu_{\text{C=O}}$); 1682($\nu_{\text{C=O}}$); 1628($\nu_{\text{C=C}}$); 980(δ_{CH}).
VIIIf	0.89 d (3H, =C-CH ₃); 1.0-2.3 m (10H, ts); 4.13 d (2H, CH ₂ Cl); 6.2-7.0 m (2H, CH=CH)	1708($\nu_{\text{C=O}}$); 1686($\nu_{\text{C=O}}$); 1634($\nu_{\text{C=C}}$); 982(δ_{CH}); 935(δ_{CH}).
VIIIb	1.0-2.2m(10H, CH ₂ ts); 1.91 gen.s (3H, =C-CH ₃); 2.52 m (1H, CHts); 4.12 gen.s (2H, CH ₂ Cl); 6.18 gen.s (1H, CH=C)	1699($\nu_{\text{C=O}}$); 1627($\nu_{\text{C=C}}$); 980(δ_{CH}).
VIIIId	1.2-2.3m (10H, CH ₂ ts); 1.89 gen.s (3H, =C-CH ₃); 4.13 d (2H, CH ₂ Cl); 6.20 gen.s (1H, CH=C)	1700($\nu_{\text{C=O}}$); 1629($\nu_{\text{C=C}}$); 981(δ_{CH}).
VIIIIf	0.85 d (3H, =C-CH ₃); 1.0-2.1 m (10H, ts); 1.98 gen.s (3H, =C-CH ₃); 4.11 gen.s (2H, CH ₂ Cl); 6.22 gen.s (1H, CH=C)	1692($\nu_{\text{C=O}}$); 1625($\nu_{\text{C=C}}$); 975(δ_{CH}).

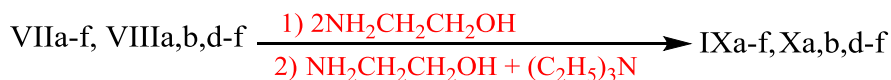
Məlumdur ki, 1-R-3-R¹-3,4-dixlor-1-butanonlar (III,IV) və 1-R-3-R¹-4-xlor-2-buten-1-onlar (VII,VIII) birli aminlər və ammonyakla efir və ya su-efir mühitində 0 ÷ -5⁰C temperaturda 2-, 1,2-, 2,4 və 1,2,4- əvəzli pirrol törəmələrinə çevrilirlər [15-17,20]. Kost-İbrahimov-Məmmədov üsulu [21] adlandırılan və XX əsrin 70-ci illərində kəşf edilən pirrol törəmələrinin bu yeni alınma üsulunun üstünlüyü ondadır ki, başlanğıc birli-aminlərin quruluşundan asılı olaraq pirrol həlqəsinə müxtəlif funksional qruplar daxil etmək olar.

Müəyyən edilmişdir ki, IIIa-f və IVa,b,d-f dixlorketonların etanolaminlə 1:3 və ya III,IV: EA:TEA=1:1:2 nisbətində, efir və ya su-efir mühitində, 35 - 40⁰C temperaturda 5-6 saat reaksiyasından 70-90% çıxımla 1-(2-oksietil)-2-tsikloalkilpirrol (IXa-f, Xa,b,d-f) törəmələri alınır.



R, R¹-yuxarıda göstərilənlərdir.

IXa-f, Xa,b,d-f pirrol birləşmələrini, həmçinin VIIa-f, VIIa,b,d-f doymamış ketonlara efir və ya su-efir mühitində EA-nın ikiqat artığı və ya EA:TEA=1:1 qarışığı ilə təsir etməklə də almaq olar.



IX və X pirrolların quruluşu İQ və NMR ¹H spektrlərinin məlumatlarına görə təsdiq olunmuşdur (Cədvəl 3).

Cədvəl 3.

IXb,d-f və Xb,d-f pirrolların İQ və NMR¹H spektrləri

Bir-ləş-mə	İQ spektrləri(sm ⁻¹)				NMR ¹ H spektrləri (δ,m.h.)							
	δ=CH	ν=CH	νC=C, C=C	νOH	3-H, m	5-H, m	R	R ¹	CH ₂ (2H,t)	CH ₂ O (2H,t)	OH (1H, gen.s)	
IXb	785, 865	3075, 3105	1530, 1610	3200... 3550	5.5-5.1	6.28	1.16-2.21 (11H,m)	5.75 (1H,m)	3.16	3.86	3.05	
IXd	780, 894	3031, 3122	1502, 1580	3250... 3550	6.14	6.86	1.21-2.34 (10H,m)	6.32 (1H,m)	3.31	3.97	3.10	
IXe	801, 884	3025, 3095	1542, 1602	3220... 3500	6.08	6.81	1.20-2.31 (10H,m)	6.29 (1H,m)	3.28	3.91	2.98	
IXf	785, 865	3075, 3105	1530, 1600	3200... 3600	5.48	6.27	0.85(3H,d); 1.15-2.24 (10H,m)	5.75 (1H,m)	3.18	3.88	2.95	
Xb	781, 890	3122, 3144	1527, 1594	3200... 3550	5.43	6.12	1.1-2.23 (11H,m)	1.94 (3H,s)	3.15	3.85	3.05	
Xd	785, 861	3070, 3130	1515, 1598	3250... 3600	6.04	6.81	1.2-2.31 (10H,m)	1.96 (3H,s)	3.18	3.92	3.02	
Xe	780, 870	3060, 3125	1505, 1595	3250... 3600	6.02	6.78	1.21-2.32 (10H,m)	1.94 (3H,s)	3.16	3.88	3.01	
Xf	789, 860	3080, 3108	1562, 1605	3200... 3600	5.50	5.72	0.87(3H,d); 1.11-2.26 (10H,m)	1.95 (3H,s)	3.15	3.87	3.05	

IXb,d-f və Xb,d-f pirrolların İQ spektrlərində pirrol həlqəsinin xarakterik udulma sahələri müəyyən edilmişdir (sm⁻¹): 3025-3075(ν=C-H), 3095-3122(ν=C-H), 1502-1542(ν=C=C), 1580-1610(ν=C=C) (IXb,d-f pirrolları üçün); 3060-3122(ν=C-H), 3108-3144(ν=C-H), 1505-1562(ν=C=C), 1594-1605(ν=C=C) (Xb,d-f pirrolları üçün). Bundan əlavə hidrosil qrupunun geniş udulma zolağı 3200-3600 sm⁻¹ sahəsində aşkar olunmuşdur (Cədvəl 3).

IXb,d-f və Xb,d-f pirrolların NMR¹H spektrlərində pirrol həlqəsinin protonları 5.43-6.86 m.h. sahəsində xarakterik multipletlər şəklində özünü göstərir, hidrosil qrupunun protonları geniş sinqlet şəklində 2.95-3.10 m.h., hidrosietil qrupunun protonları isə iki triplet şəklində 3.15-3.31 və 3.85-3.97 sahələrində müəyyən olunurlar (Cədvəl 3).

Qeyd etmək lazımdır ki, pirrolların sintezində istifadə olunan IIIa-f və IVa,b,d-f dixlorketonlarını xüsusi olaraq reaksiya məhsullarından ayırmaq və əlavə təmizləmək tələb olunmur, onlar xam məhsul kimi tətbiq olunmuşlar.

Nəticə

Sintez olunmuş 1-tsikloalkil-3-R¹-3,4-dixlor-1-butanonların DMFA mühitində Na₂CO₃ ilə reaksiyasından 1-tsikloalkil-3-R¹-4-xlor-2-buten-1-onlar alınmış və müəyyən edilmişdir ki, R¹=H olduqda onlar S-sis və S-trans

konformerlərin bərabər qarışığından ibarət olur, $R^1=CH_3$ olduqda isə tarazlıq S-sis konformer istiqamətində yerini dəyişir.

Doymuş və doymamış xlorketonların etanolaminlə reaksiyasından yeni üsulla 1,2- və 1,2,4-əvəzli pirrol birləşmələri alınmışdır. Beləliklə, 1,2- və 1,2,4- əvəzli pirrolların əlverişli preparativ alınma üsulu işlənib hazırlanmışdır.

ƏDƏBİYYAT

1. Боженков Г.В., Левковская Г.Г., Ларина Л.И., Ушаков П.Е., Долгушин Г.В., Мирскова А.Н. Синтез, строение и свойства 1,2-дихлорвинилалкилкетонів. ЖОрХ, 2004, Т.40, Вып.11, с.1632-1640.
2. Боженков Г.В., Фролов Ю.Л., Торяшинова Д.С., Левковская Г.Г., Мирскова А.Н. Строение и свойства 2,2-дибромвинилтрифторметилкетона. ЖОрХ, 2003, Т.39, Вып.12, с.857-863.
3. Петкевич С.К., Поткин В.И., Кабердин Р.В. Синтез 3-арил-5-дихлорметил-N-карбамоилпиразолов на основе 1-арил-3,4,4-трихлор-3-бутен-1-онов. ЖОрХ, 2006, Т.42, Вып.10, с.1496-1499.
4. Левковская Г.Г., Боженков Г.В., Ларина Л.И., Мирскова А.Н. Новый путь получения и свойства 3-алкил-, хлоралкил-, перфторалкил-, арил-1-метил-5-Н(Вr)(Сl)пиразолов из хлор(бром)винилкетонів и N,N-диметилгидразина. ЖОрХ, 2002, Т.38, Вып.10, с.1554-1559.
5. Боженков Г.В., Савосик В.А., Рудякова Е.В., Хань Ха Куок, Албанов А.И., Клыба Л.В., Мирскова А.Н., Левковская Г.Г. Необычная реакция хлорацетилхлорида с 1,2-дихлорэтиленом. Синтез и свойства 2-хлорвинилдихлорметилкетона. ЖОрХ, 2008, Т.44, Вып.12, с.1772-1777.
6. Исмаилов А.Г., Мамедов Э.И. Синтез моно- и полигалоидциклоалкилвинил- и этилкетонів. Ученые записки БГУ, Сер. хим. наук, 1973, №3, с.61-65.
7. Mammadov E., Mammadov A., Huseynova V., Zaidova Q., Gasimova F. Temperature Dependence of the Reaction of Elektrophilic Addition of Acyl Chlorides to Allyl Chloride. 6th International Conference: Thermophysical and Mechanical Properties of Advanced Materials (Therмам 2019), Izmir, Turkey, 22-24 september 2019, pp. 54-55.
8. Ибрагимов И.И., Мамедов Э.И., Исмаилов А.Т., Алиев А.Г., Мехтиева Ш.З., Джафаров В.Г., Беляева В.И. Химия систем аллильного типа. II. Ацилирование 3-бром- и 2-метил-1-пропенів. ЖОрХ, 1990, Т.26, Вып.8, с.1648-1654.
9. Guseinova V.A., Zaidova Q.A., Mammadov E.I. Reaction of chloroanhydrides of cycloalkanecarboxylic acids with some allylic chlorides. Chemical problems, 2021, №3 (19), pp.179-185.
10. Гусейнова В.А., Маммадов Э.И., Касимова Ф.А. Синтез и хлорирование циклоалкилвинилкетонів. Ученые записки АзГУ, 2019, №2, с.111-114.
11. Боженков Г.В., Савосик В.А., Клыба Л.В., Жанчипова Е.Р., Мирскова А.Н., Левковская Г.Г. 1-Алкилпиразолы и 1-алкил-5-хлорпиразолы из

- галогенвинилкетонів и 1,1-диалкилгидразинов. ЖОрХ, 2008, Т.44, Вып.8, с.1207-1212.
12. *Джоуль Дж., Миллс К.* Химия гетероциклических соединений, М., Мир, 2009, 728 с.
 13. *Юрковская М.А.* Химия ароматических гетероциклических соединений. М., Бином, 2015, 208 с.
 14. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства: в 2-х томах. Медицина, 1998, Т.1, 624 с; Т.2, 575 с.
 15. А.с.498295 СССР. Способ получения алкилпроизводных пиррола/*Исмаилов А.Г., Мамедов Э.И., Б.И.*, 1976, №1, с.82
 16. *Мамедов Э.И., Исмаилов А.Г., Ибрагимов В.Г., Байрамов Г.М.* Синтез N-функциональнозамещенных пирролов из 1-R-3-R1-3,4-дихлорбутанонов. ХГС, 1990, №9, с.1181-1184.
 17. *Гаджилы Р.А., Федосеев В.М., Наджафова Р.А., Джафаров В.Г.* Синтез и свойства 1-(21-бромэтил)-, 1-(21-алкоксиэтил)- и 1-(21-диалкиламиноэтил)-2-алкилпирролов. ХГС, 1990, №8, с.1047-1049.
 18. *Sultanov M.T., Əliyev M.A., Qocayev Ş.Y., Sadıqzadə S.İ.* İzobutilenin anomal xlorlaşması. Metallixloridin sintezi. Azərb. kimya jurnalı, 1965, №1, s.35-38.
 19. Бюлер К., Пирсон Д. Органические синтезы. М., Мир, 1973, II часть, с.348-351.
 20. *Мамедов Э.И., Исмаилов А.Г., Ибрагимов В.Г., Гоюшов Р.Д.* Синтез 1,2-дипирролилэтанов. ХГС, 1983, № 11, с.1561.
 21. *Собенина Л.Н., Михалева А.И., Трофимов Б.А.* Синтез пирролов из алифатических соединений. Усп. химии, 1989, Т.58, Вып.2, с.275-302.

Redaksiyaya daxil olub 20.02.2023