

UOT 547.057+547.51+547.7/.8

N.Y.Əhmədova
Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti
hasanovanur@gmail.com

1-ALLİL-2-TSİKLOALKİL-4-H(CH₃)PİRROLLARIN DOYMUŞ DİXLORKETONLAR VƏ DOYMAMIŞ XLORKETONLARDAN SİNTEZİ

<https://doi.org/10.30546/2520-2049.72.3.2024.318>

Açar sözlər: tsikloalkankarbon turşularının xloranhidridləri; 3-xlorpropen; 2-metil-3-xlorpropen; allilamin; elektrofil birləşmə reaksiyası; 1-tsikloalkil-3-H(CH₃)-3,4-dixlor-1-butanonlar; 1-tsikloalkil-3-H(CH₃)-4-xlor-2-buten-1-onlar; 1-allil-2-tsikloalkil-4-H(CH₃)pirrollar

Tsikloalkankarbon turşuları xloranhidridlərinin 3-xlor- və 2-metil-3-xlorpropenlərə elektrofil birləşmə reaksiyasından 1-tsikloalkil-3-H(CH₃)-3,4-dixlor-1-butanonlar alınmış və onların dimetilformamid (DMFA) mühitində Na₂CO₃ ilə qarşılıqlı təsirindən 1-tsikloalkil-3-H(CH₃)-4-xlor-2-buten-1-onlar əmələ gəlmişdir. Doymuş dixlorketonların və doymamış xlorketonların allilaminlə efir və ya su-efir mühitində, əvvəlcə $-5 \div -10^{\circ}\text{C}$, sonradan $5 - 6$ saat $+35 \div +40^{\circ}\text{C}$ temperaturda reaksiyasından 1-allil-2-tsikloalkil-4-H(CH₃)pirrollar alınmışdır. Sintez olunmuş pirrolların quruluşu İQ və NMR ¹H spektrlərin məlumatlarına görə təsdiq olunmuşdur.

Н.Я.Ахмедова

СИНТЕЗ 1-АЛЛИЛ-2-ЦИКЛОАЛКИЛ-4-Н(CH₃)ПИРРОЛОВ ИЗ НАСЫЩЕННЫХ ДИХЛОРЕКЕТОНОВ И НЕНАСЫЩЕННЫХ ХЛОРЕКЕТОНОВ

Ключевые слова: хлорангидриды циклоалканкарбоновых кислот; 3-хлорпропен; 2-метил-3-хлорпропен; аллиламин; реакция электрофильного присоединения; 1-циклоалкил-3-Н(CH₃)-3,4-дихлор-1-бутаноны; 1-циклоалкил-3-Н(CH₃)-4-хлор-2-бутен-1-оны; 1-аллил-2-циклоалкил-4-Н(CH₃)пирролы

При электрофильном присоединении хлорангидридов циклоалканкарбоновых кислот к 3-хлор- и 2-метил-3-хлорпропенам были получены 1-циклоалкил-3-Н(CH₃)-3,4-дихлор-1-бутаноны, которые при обработке с Na₂CO₃ в диметилформамиде образуются 1-циклоалкил-3-Н(CH₃)-4-хлор-2-бутен-1-оны. При реакции насыщенных дихлоркетонов и ненасыщенных хлоркетонов с аллиламином в среде эфира или водно-эфирной при температуре

$-5 \div -10^{\circ}\text{C}$, а потом нагреванием реакционной смеси при $+35 \div +40^{\circ}\text{C}$ в течение 5 - 6 часов получают 1-аллил-2-циклоалкил-4- $\text{H}(\text{CH}_3)$ пирролы. Строение синтезированных пирролов были подтверждены данными ИК и ЯМР ^1H -спектров.

N.Y.Ahmadova

SYNTHESIS OF 1-ALLYL-2-CYCLOALKYL-4- $\text{H}(\text{CH}_3)$ PYRROLES FROM SATURATED DICHLOROKETONES AND UNSATURATED CHLOROKETONES

Keywords: chloroanhydrides of cycloalkanecarboxylic acids; 3-chloropropenes; 2-methyl-3-chloropropenes; allylamines; reactions of electrophilic addition; 1-cycloalkyl-3- $\text{H}(\text{CH}_3)$ -3,4-dichloro-1-butanones; 1-cycloalkyl-3- $\text{H}(\text{CH}_3)$ -4-chloro-2-buten-1-ones; 1-allyl-2-cycloalkyl-4- $\text{H}(\text{CH}_3)$ pyrroles

Electrophilic addition of cycloalkanecarboxylic acid chlorides to 3-chloro- and 2-methyl-3-chloropropenes gave 1-cycloalkyl-3- $\text{H}(\text{CH}_3)$ -3,4-dichloro-1-butanones, which upon treatment with Na_2CO_3 in dimethylformamide, form 1-cycloalkyl-3- $\text{H}(\text{CH}_3)$ -4-chloro-buten-1-ones. In the reaction saturated dichloroketones and unsaturated chloroketones with allylamine in ether or aqueous-etheric environment at a temperature of $-5 \div -10^{\circ}\text{C}$, and then by heating the reaction mixture at $+35 \div +40^{\circ}\text{C}$ for 5 - 6 hours, 1-allyl-2-cycloalkyl-4- $\text{H}(\text{CH}_3)$ pyrroles are formed . The structure of the synthesized pyrroles were confirmed by IR and HMR ^1H spectra.

Giriş

Doymuş və doymamış xloroketonların tərkibində üç aktiv funksional qrup ($>\text{C}=\text{O}$; $-\text{Cl}$; $>\text{C}=\text{C}<$) mövcud olur və onlar beş- və altıüzvlü heterotsiklik birləşmələrin sintezi üçün perspektivli birləşmələr sinfinə aiddirlər [1-7]. Karbon turşuları xloranhidridlərinin Fridel-Krafts katalizatorlarının iştirakı ilə doymamış karbohidrogenlərlərə və ya onların halogenli törəmələrinə elektrofil birləşmə reaksiyaları halogenketonların ən mühüm alınma reaksiyalarından biridir [1; 4; 8–10].

Bir çox təbii birləşmələrin tərkibinə daxil olan pirrol törəmələri canlı orqanizmlərdə mühüm fizioloji funksiyalar yerinə yetirirlər. Pirrol həlqəsi hemoglobinin, xlorofillin, dərman maddələrinin, amin turşularının və s. tərkibinə daxildir [11-13].

Məlumdur ki, asilxloridlərin allil tipli xloridlərə elektrofil birləşmə məhsulları birli aminlərin təsiri ilə pirrol törəmələrinə çevrilirlər [7; 14-16]. Kost-İbrahimov-Məmmədov [17] adlandırılan bu yeni alınma üsulunun üstünlüyü ondadır ki, başlanğıc birli aminlərin quruluşundan asılı olaraq pirrol həlqəsinə müxtəlif funksional qrupları daxil etmək, həmçinin götürülən karbon turşusunun əsaslığına uyğun olaraq molekulda bir və ya bir neçə pirrol həlqəsi yaratmaq olar [14; 18].

Təqdim olunan işin məqsədi tsikloalkan(xlor- və metiltsikloalkan)karbon turşuları xloranhidridlərinin 3-xlor- və 2-metil-3-xlorpropenlərə elektrofil birləşmə məhsullarına allilaminlə təsir etməklə azot atomunda allil qrupu saxlayan yeni sinif pirrol birləşmələri sintez etməkdir.

Təcrübi hissə

İQ spektrlər Thermo Scientific Nicolet iS10FT-İR spektrometrində, NMR ¹H spektrləri isə “Bruker AM-360” cihazında (daxili standart – TMS) çəkilmişlər.

Başlanğıc maddələrdən 3-xlorpropen və 2-metil-3-xlorpropen satışıda olan reaktivlərdən istifadə edilmiş, tsikloalkankarbon turşularının xloranhidridləri isə uyğun turşuların PCl₃ və ya SOCl₂ ilə qarşılıqlı təsirindən alınmışdır [19].

3a-e, 4a-e doymuş dixlorketonları 3-xlor- və 2-metil-3-xlorpropenlərin tsikloalkankarbon turşularının xloranhidridləri ilə asilləşmə reaksiyasından, 5a-e, 6a-e doymamış xlorketonları isə asilləşmə məhsullarının DMFA mühitində Na₂SO₃-lə təsirindən alınmışdır [7] (Sxem 1).

1-Allil-2-tsikloalkil-4-R¹-pirrolların (7a-e, 8a-e) sintezi.

A üsulu. 0.1 mol 1a-e xloranhidridləri 0.12 mol 2a (2b) xloridləri ilə kondensləşdirilir [4], həlledicilər su nasosu ilə qovulur, qalıq isə 100 ml susuz efirdə həll edilir. Alınan məhlulə -5 ÷ -10°C temperaturda damcı qığı ilə 18.8 q (0.33 mol) allilaminin (AA) 30 ml efirdə qarışığı əlavə olunur. Reaksiya məhsulları 5 - 6 saat +35 ÷ +40°C temperaturda su hamamında qızdırılır, otaq temperaturuna qədər soyudulur, su, 10%-li Na₂CO₃ məhlulu, təkrar su ilə yuyulur və susuz Na₂SO₄ üzərində qurudulur. Həlledici qovulur, qalıq isə vakuumda distillə edilərək 7a-e, 8a-e pirrolları alınır, onların da bəzi xarakteristikaları və çıxımı cədvəl 1-də göstərilmişdir.

Cədvəl 1.

7a-e və 8a-e pirrolların bəzi xarakteristikaları

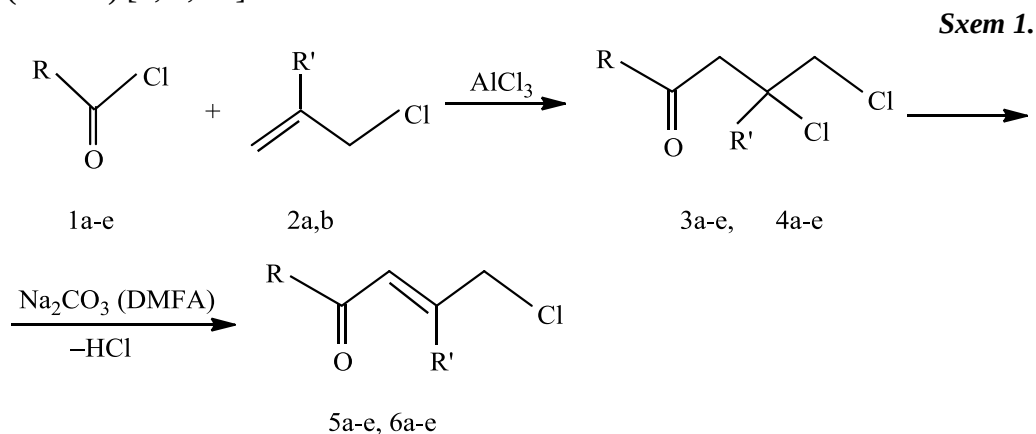
Birləşmə	R	R ¹	T _{qayn} , °C (mm Hg st.)	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Çıxım (%)
7a	ts-C ₅ H ₉	H	86–88(8)	1.5005	0.9203	68
7b	ts-C ₆ H ₁₁	H	98–100(10)	1.5190	0.9481	76
7c	1-Cl-ts-C ₆ H ₁₀	H	124–126(1)	1.5330	1.0804	73
7d	4-Cl-ts-C ₆ H ₁₀	H	154–157(7)	1.5323	1.0750	75
7e	2-Me-ts-C ₆ H ₁₀	H	101–103(1)	1.5055	0.9336	61
8a	ts-C ₅ H ₉	CH ₃	92–94(5)	1.4985	0.9146	72
8b	ts-C ₆ H ₁₁	CH ₃	105–107(8)	1.5176	0.9420	77
8c	1-Cl-ts-C ₆ H ₁₀	CH ₃	162–164(10)	1.5305	1.0560	64
8d	4-Cl-ts-C ₆ H ₁₀	CH ₃	178–182 (15)	1.5290	1.0597	68
8e	2-Me-ts-C ₆ H ₁₀	CH ₃	128–130(5)	1.5005	0.9242	62

Göstərilən reaksiya 3a-e, 4a-e:AA:TEA–1:1:2 nisbətində susuz efir və ya su-efir mühitində aparılmış və 7a-e, 8a-e pirrolları alınmışdır.

B üsulu. 0.1 mol 5a-e, 6a-e doymamış xlorketonların 0.2 mol allilaminlə efir və ya su-efir mühitində, əvvəlcə $-5 \div -10^{\circ}\text{C}$, sonradan $+35 \div +40^{\circ}\text{C}$ temperaturda yuxarıda göstərilən A üsulu ilə reaksiyasından 7a-e, 8a-e pirrolları sintez olunmuşdur. Reaksiya 5a-e, 6a-e:AA:TEA – 1:1:1 nisbətində eyni üsulla aparılmış və alınmış 7a-e, 8a-e pirrolların xarakteristikaları və spektral göstəriciləri 3a-e, 4a-e dixloridlərindən alınan pirrollarla tamamilə eyni olmuşdur.

Alınmış nəticələr və onların təhlili

Məlumdur ki, tsikloalkankarbon turşuları xloranhidridlərinin 3-xlor- və 2-metil-3-xlorpropenlərə AlCl_3 katalizatoru iştirakı ilə dixloreten və ya xloroform mühitində $-15 \div -20^{\circ}\text{C}$ temperaturda elektrofil birləşmə reaksiyaları Markovnikov qaydası üzrə gedir və reaksiyanın ilk məhsulu 1-tsikloalkil-3-H(CH_3)-3,4-dixlor-1-butanonlar (3a-e, 4a-e) olur (Sxem 1). Sintez olunan 3a-e, 4a-e dixlorketonlarına $80 - 85^{\circ}\text{C}$ temperaturda DMFA mühitində Na_2CO_3 -lə təsir etdikdə 1-tsikloalkil-3-H(CH_3)-4-xlor-1-buten-1-onlar (5a-e, 6a-e) alınır (sxem 1) [4; 7; 20].

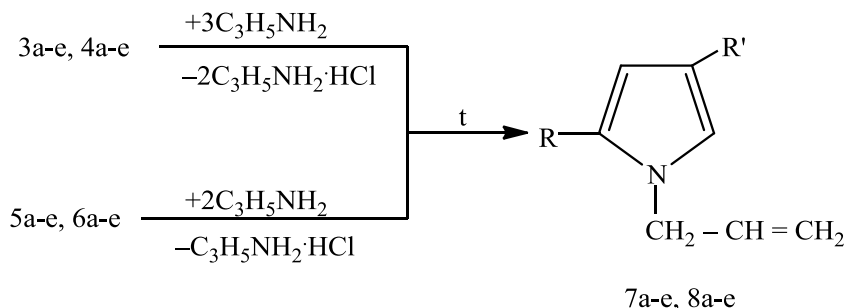


Burada, R = ts- C_5H_9 (a), ts- C_6H_{11} (b), 1-Cl-ts- C_6H_{10} (c), 4-Cl-ts- C_6H_{10} (d), 2-Me-ts- C_6H_{10} (e); $\text{R}' = \text{H}$ (2a, 3a-e, 5a-e), CH_3 (2b, 4a-e, 6a-e).

3a-e və 4a-e doymuş dixlorketonları, həmçinin 5a-e və 6a-e doymamış xlorketonları bir heteroatomlu beşüzvlü heterotsiklik birləşmələrin, o cümlədən pirrol birləşmələrin sintezi üçün əlverişli başlanğıc maddələrdir [1; 4; 7; 15–17, 20].

Müəyyən edilmişdir ki, 3a-e və 4a-e dixlorketonlarını allilaminlə 1:3 nisbətində efir və ya su-efir mühitində 5 - 6 saat $+35 \div +40^{\circ}\text{C}$ temperaturda qızdırdıqda 1-allil-2-tsikloalkil-3-H(CH_3)pirrol (7a-e, 8a-e) törəmələri alınır (Sxem 2).

Sxem 2.



Burada, R – yuxarıda göstərilənlərdir; R¹ = H (3a-e, 5a-e, 7a-e), CH₃ (4a-e, 6a-e, 8a-e).

7a-e və 8a-e pirrol birləşmələri, həmçinin 5a-e və 6a-e doymamış xlorketonların allilaminlə 1:2 nisbətində qarşılıqlı təsirində sintez olunmuşdur (sxem 2).

Götürülən başlanğıc allilaminin sərfini azaltmaq, həmçinin alınan pirrol birləşmələrinin iqtisadi səmərəliliyini artırmaq üçün ayrılan HCl-u reaksiya mühitində tutmaqdan ötrü trietilamindən (TEA) istifadə edilmişdir. Bu vaxt reaksiyada iştirak edən maddələr nisbəti aşağıdakı kimi dəyişmişdir: 3a-e, 4a-e:AA:TEA – 1:1:2; 5a-e, 6a-e:AA:TEA – 1:1:1.

Sintez olunmuş pirrolların quruluşu (7a-e, 8a-e) İQ və NMR¹H spektrlərinin məlumatlarına görə təsdiq olunmuşdur (Cədvəl 2).

Cədvəl 2.

7b-e və 8b-e pirrolların İQ və NMR¹H spektrləri

Bir- ləşmə	İQ spektrlər (sm ⁻¹)				NMR ¹ H spektrləri (δ, m.h.)				
	δ _{CH} pirrol	ν _{CH} pirrol	ν _{C=C,C=C} pirrol	ν _{C=C} allil	R	R ¹	H ³	H ⁵	-CH ₂ - CH=CH ₂
7b	740, 880	3030, 3115	1540, 1580	1646	1.10-2.21 (11H, m)	5.74 (1H, m)	5.52 (1H, m)	6.32 (1H, m)	4.1-5.5 (5H, m)
7c	726, 860	3023, 3111	1549, 1577	1644	1.22-2.32 (10H, m)	5.86 (1H, m)	5.60 (1H, m)	6.24 (1H, m)	4.2-5.6 (5H, m)
7d	760, 870	3025, 3110	1542, 1592	1645	1.21-2.30 (10H, m)	5.91 (1H, m)	5.62 (1H, m)	6.27 (1H, m)	4.0-5.5 (5H, m)
7e	774, 896	3027, 3128	1517, 1535	1640	0.85(3H,d) 1.15-2.25 (10H,m)	5.84 (1H, m)	5.71 (1H, m)	6.34 (1H, m)	4.1-5.6 (5H, m)
8b	762, 920	3023, 3112	1549, 1595	1642	1.12-2.23 (11H, m)	1.92 (3H, c)	5.41 (1H,gen.s)	6.41 (1H, s)	4.3-5.7 (5H, m)
8c	775, 920	3028, 3125	1505, 1580	1650	1.20-2.31 (10H,m)	1.96 (3H, c)	5.44 (1H, m)	6.52 (1H, s)	4.0-5.6 (5H, m)
8d	780, 928	3022, 3135	1503, 1578	1640	1.24-2.33 (10H,m)	1.94 (3H, c)	5.52 (1H,gen.s)	6.58 (1H, s)	4.1-5.8 (5H, m)
8e	746, 880	3040, 3080	1540, 1596	1660	0.87(3H,d)1.1 4-2.27 (10H,m)	1.95 (1H, c)	5.58 (1H, m)	6.61 (1H, s)	4.2-5.7 (5H, m)

7b-e və 8b-e pirrolların İQ spektrlərində pirrol həlqəsinin xarakterik udulma sahələri müəyyən edilmişdir (sm^{-1}): 3022-3135 (ν_{CH}), 1501-1596 ($\nu_{\text{C}=\text{C},\text{C}=\text{C}}$), 720-928 (δ_{CH}). Pirrol həlqəsinin azot atomundakı allil qrupunun ikiqat rabitəsi isə 1640-1660 sm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) udulma sahəsində aşkar edilmişdir (Cədvəl 2).

Pirrolların (7b-e, 8b-e) NMR ^1H spektrlərində pirrol həlqəsinin protonların 5.41-6.61 m.h. sahəsində xarakterik multipletlər və ya sinqletlər, metil qrupunun hidrogenləri 1.92-1.96 m.h. sahəsində sinqletlər, allil qrupunun protonları isə 4.0-5.8 m.h. sahəsində multipletlər şəklində özlərini göstərirlər (Cədvəl 2).

Qeyd etmək lazımdır ki, pirrolların sintezində istifadə olunan 3a-e, 4a-e dixlorketonlarını xüsusi olaraq reaksiya məhsullarından ayırmaq və əlavə təmizləmək tələb olunmur, onlar xam məhsul kimi tətbiq olunmuşlar.

Nəticə

Tsikloalkankarbon turşuları xloranhidridlərinin (1a-e) 3-xlorpropen (2a) və 2-metil-3-xloropenlə (2b) reaksiyasından 1-tsikloalkil-3-H(CH_3)-3,4-dixlor-1-butanonlar (3a-e,4a-e) alınmış və onların DMFA mühitində Na_2CO_3 -lə qarşılıqlı təsirindən 1-tsikloalkil-3-H(CH_3)-4-xlor-2-buten-1-onlar (5a-e,6a-e) sintez olunmuşdur. 3a-e, 4a-e doymuş dixlorketonların və 5a-e, 6a-e doymamış xlorketonların allilaminlə efir və ya su-efir mühitində reaksiyasından azot atomunda allil qrupu saxlayan pirrol birləşmələri alınmışdır. Reaksiya mühitindən ayrılan HCl-u tutmaq üçün TEA-dən istifadə edilmişdir. Həmin birləşmələr allil qrupu ikiqat rabitəsi hesabına polimerləşmə və sopolimerləşmə reaksiyalarına daxil olaraq qiymətli polimerlər əmələ gətirə bilirlər. Beləliklə, 1-allil-2-tsikloalkil-3-H(CH_3)pirrolların əlverişli preparativ alınma üsulu işlənib hazırlanmışdır.

ƏDƏBİYYAT

1. Ибрагимов И.И., Мамедов Э.И., Исмаилов А.Т. и др. Химия систем аллильного типа. II. Ацилирование 3-бром- и 2-метил-3-хлор-1-пропенов. ЖОрХ, 1990, Т.26, Вып.8, с.1648–1654.
2. 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.
3. Боженков Г.В., Левковская Г.Г., Ларина Л.И. и др. Синтез, строение и свойства 1,2-дихлорвинилалкилкетонов. ЖОрХ, 2004, Т.40, Вып.11, с.1632–1640.
4. Guseinova O.A., Zaidova Q.A., Mammadov E.I. Reaction of chloroanhydrides of cycloalkanecarboxylic acids with some allylic chlorides. Chemical Problems, 2021, №3(19), p.179–185.
5. Боженков Г.В., Савосик В.А., Клыба Л.В. и др. 1-Алкилпиразолы и 1-алкил-5-хлорпиразолы из галогенвинилкетонов и 1,1-диалкилгидразинов. ЖОрХ, 2008, Т.44, Вып.8, с.1207–1212.

6. Левковская Г.Г., Боженков Г.В., Ларина Л.И. и др. Новый путь получения и свойства 3-алкил-, хлоралкил-, перфторалкил-, арил-1-метил-5-Н(Br)(Cl)пиразолов из хлор(бром)винилкетон и N,N-диметилгидразина. ЖОрХ, 2002, Т.38, Вып.10, с.1554–1559.
7. Əhmədova N.Y., Məmmədov E.İ. 1,2- və 1,2,4-əvəzli pirrolların yeni sintezi. Pedaqoji Universitetin xəbərləri. Riyaziyyat və təbiət elmləri seriyası. 2023, C.71, №3, s.84–93.
8. Боженков Г.В., Савосик В.А., Рудякова Е.В. и др. Необычная реакция хлорацетилхлорида с 1,2-дихлорэтиленом. Синтез и свойства 2-хлорвинилдихлорметилкетона. ЖОрХ, 2008, Т.44, Вып.12, с.1772–1777.
9. Mammadov E., Mammadov A., Huseynova V. et al. Temperature Dependence of the Reaction of Electrophilic Addition of Acyl Chlorides to Allyl Chloride. 6th International Conference: Thermophysical and Mechanical Properties of Advanced Materials (Thermam 2019), Izmir, Turkey, 22–24 september 2019, p.54–55.
10. Гусейнова В.А., Маммадов Э.И., Касимова Ф.А. Синтез и хлорирование циклоалкилвинилкетон. Ученые записки АзТУ, 2019, №2, с.111–114.
11. Джоуль Дж., Миллс К. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 2009, 728 с.
12. Юровская М.А. Химия ароматических гетероциклических соединений. М.: Бином, 2015, 208 с.
13. Машиковский М.Д. Лекарственные средства: в 2-х томах. Медицина, 1998, Т.1, 624 с.; Т.2, 575 с.
14. Ahmedova N.Y. New synthesis of dipyrrolylcyclohexanes. International Scientific Symposium “A flag once raised will never fall again!” dedicated to the 140th anniversary of the founder of the Azerbaijan Democratic Republic Mammad Amin Rasulzadeh. Proseeding Book. Kars, Turkiye, 2024, 27.01.2024, p. 666–670.
15. Мамедов Э.И., Исмаилов А.Г., Ибрагимов В.Г. и др. Синтез N-функциональнозамещенных пирролов из 1-R-3-R1-3,4-дихлорбутанон. ХГС, 1990, №9, с.1181–1184.
16. Гаджилы Р.А., Федосеев В.М., Наджафова Р.А. и др. Синтез и свойства 1-(21-бромэтил)-, 1-(21-алкоксиэтил)- и 1-(21-диалкиламиноэтил)-2-алкилпирролов. ХГС, 1990, №8, с.1047–1049.
17. Собенина Л.Н., Михалева А.И., Трофимов Б.А. Синтез пирролов из алифатических соединений. Успехи химии, 1989, Т.58, Вып.2, с.275–302.
18. Мамедов Э.И., Исмаилов А.Г., Ибрагимов В.Г. и др. Синтез 1,2-дипирролилэтанов. ХГС, 1983, № 11, с.1561.
19. Бюлер К., Пирсон Д. Органические синтезы. М.: Мир, 1973, II часть, с. 348–351.
20. Əhmədova N.Y. N-Allil-2-tsikloalkil-4-H(CH₃)pirrolların yeni sintezi. Dedicated to the 100th Anniversary of the National Leader of Azerbaijan Heydar Aliyev. VII International Scientific conference of Young Researches Proseedings Book. Baku, BEU, 28-29 April 2023, p.143–145.