

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ДИАЦЕТИЛЕНОВ.

Рахимбердиева Шохсанам Равшанбек кизи

Ассистент, АГМИ

Аннотация. Диацетиленовые соединения – промежуточные продукты в синтезах пятичленных и шестичленных гетероциклов. Синтез симметричных и несимметричных диацетиленов описан в работах.

Пропаргиловые эфиры замещенных фенолов, 1-бромпропаргиловый эфир *o*-йодфенола и некоторые аналоги обладают физиологической активностью и бактерицидным действием.

Ключевые слова: диацетилен, ЯМР, метод Ходкевича – Кадио, алкил бромидов, гидратация.

SYNTHESIS OF DERIVATIVES OF UNSYMMETRICAL DIACETYLENES.

Shokhsanam Ravshanbek Kizi Rahimberdieva

Assistant, ASMI

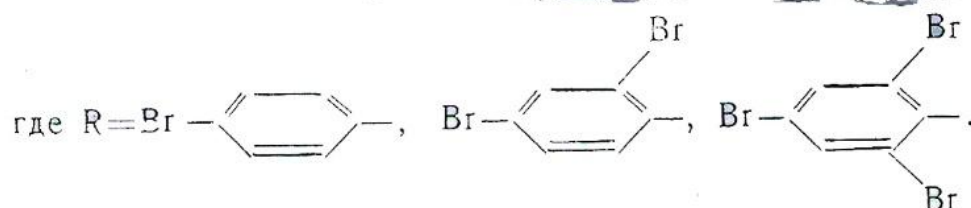
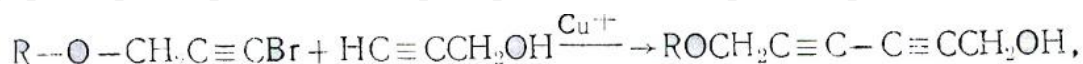
Abstract. Diacetylene compounds are intermediates in the syntheses of five-membered and six-membered heterocycles. The synthesis of symmetrical and unsymmetrical diacetylenes is described in the works.

Propargyl ethers of substituted phenols, 1-bromopropargyl ether of *o*-iodophenol, and some analogs exhibit physiological activity and bactericidal action.

Keywords: diacetylene, NMR, Chodkiewicz-Kadio method, alkyl bromides, hydration.

Соединения дацетиленового ряда ранее получали окислением медных натриевых и магнийбромпроизводных однозамещенных ацетиленов различными окислителям в присутствии раствора полухлористой меди.

Для получения бромпроизводных несимметричных диацетиленов мы применили метод Ходкевича – Кадио. Реакцию 1-бромпропаргилового эфира, бром фенолов с пропаргиловым спиртом произвели по общей



схеме.

Установлено, что наиболее подходящим растворителем явился метанол. Катализатором служила однохлористая медь, комплексообразователем – изо – пропил – амин. Температура реакции 20-25.

Для восстановления двухвалентной меди до одновалентной использовали гидроксилламин солянокислый, который добавляли до появления характерной окраски. Гидроксильная группа в этинильных соединениях увеличивает растворимость ацетиленида меди

Состав и строение синтезированных соединений доказаны химическим методом (гидратация), элементарным анализом, ИК- и ЯМР спектроскопией. В ИК – спектрах отсутствуют полосы поглощения в области 3300-3290 см – 1 (C – H) и 3238-2221 см-1 (C - B). Присутствуют полосы валентных колебаний 3410-3390 см -1 (- OH) и C=C в области 2180 – 2145 см -1 и для связи C- O –C –в области 1260 – 1220 см- 1

В ЯМР – спектрах сигналы ароматических протонов расположены в области 7,23 м.д. Наличие двух сигналов с интенсивностью две протонные единицы в области 4,20 – 4,87 м.д. говорит о димеризации ацетилена.

Экспериментальная часть Получение 2,4 дибромфенокси гексадин 2,4 ола- 6. В трехгорлую колбу помещали смесь 0,056 г

однохлористой меди и 12 мл изо-пропиламина. Через нее продували сухой азот в течение пяти минут (до образования медного комплекса синего цветв).

После этого в реакционную смесь добавили при энергичном перемешивании через капельную воронку в течение 20 мин. 2,4 дибромфенола, растворенного в 20 мл меианола. Перемешивание

Физико-химическая характеристика производных несимметричных диацетиленов

Соединение	Выход, %	Т. пл. °C	Найдено, %			Брутто формула	Вычислено, %		
			C	H	Br		C	H	Br
$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-$ $-\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$	76	56—58	54,37 54,41	3,29 3,31	30,16 30,20	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrO}_2$	54,54	3,40	30,30
$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-$ $-\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$	81	87—89	41,68 41,72	2,19 2,21	46,29 46,32	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_2$	41,87	2,30	46,50
$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Br})_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-$ $-\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$	90	126—128	33,81 33,90	1,51 1,56	56,62 56,65	$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Br}_3\text{O}_2$	34,07	1,65	56,74

продолжали полчаса. В ходе реакции периодически добавляли гидрокслагин солянокислый. По окончании реакци смесь обработали 5% - ным раствором соляной кислоты, экстрагировали эфиром два раза, эфир выпарили, сухой остаток очистили тонкослойной хроматографией с безводным Al_2O_3 (бензол: этонол 15:1). Перекристаллизованное из гексана белое вещество имеет т. пл. 87 - 89 . Выход – 2,75 г (80% от теории)

Литературы:

1. Schulte K. u.a. Chem.Ber.,96, 1470 (1963).
2. Перфеев Ф.Я., Деминова В.М. ЖОХ, т. 2,вып. 10(1967).
3. Glaser C. Ber., 2,422 (1869)
4. F.Bolmann. u. a. Ber., 94,948(1961).

5. А.Г.Махсумов, и др. «Вопросы морфологии и хирургии» 101 (1972).

6. Патент №DGU 09805. 25.11.2020 г.