# СИНТЕЗ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ ДИЭФИРОВ

**Н.Мадиханов, А.Г.Махсумов, И.А.Абдугафуров**

*Ассиметрик диацетилен диэфирини ҳосил қилиш учун 1-бром-п(пара)-нитрофенолнинг фенол пропаргилли эфири ҳосилалари конденсациясидан фойдаланилди. Реакция мис(I) хлорид катализаторлигида, асос иштирокида органик эритувчи метанолда олиб борилди.*

***Калит сўзлар**: ассиметрик диацетилен диэфири, 1-бром-п-нитрофенол пропаргил эфири, фенол ҳосилалари пропаргилли эфирлари, катализатор.*

*При синтезе несимметричного диацетиленового диэфира производных фенола конденсация осуществлена взаимодействием 1-бромпропаргилового эфира п-нитрофенола с пропаргиловыми эфирами производных фенола, в присутствии каталитического количества хлористой меди (I) и основания в среде органического растворителя – метанола.*

***Ключевые слова**: несимметричные диацетиленовые диэфиры, пропаргиловый эфир 1-бром-п-нитрофенола, пропаргиловый эфир производных фенолов, катализатор*

*Under synthesis of unsymmetrical diatstilen diefir, diether derivative phenol, condensation took place by interaction 1-bromidpropargyl ether. p-nitrofenol with propapgyl ether derivated phenol, in excepted cataleptic a mount chloride copper and bases in organic solvent-metanol.*

***Key words**: unsymmetrical diacetyl, diether, propargyl ether 1-bromine- n-nitropfenol, propargyl ether derivated phenol, catalyst.*

---

При применении окислительной димеризации в синтезе несимметричных диацетиленов в процессе конденсации образуется и смесь симметричных диацетиленов, которая затрудняет выделение целевого продукта в чистом виде.

Французские ученые Кадио и Ходкевич [1,2] предложили новый оригинальный метод получения несимметричных диацетиленов. По существу этот метод представляет собой двухстадийную окислительную конденсацию ацетиленовых соединений. Он дает возможность достаточно легко и с высоким выходом получить несимметричные диацетилены и тем самым удачно дополняет известные способы конденсации соединений и расширяет сферу их применения. Некоторые авторы использовали этот метод для получения различных классов соединений: диацетиленовоксикарбоновых кислот [3], алкоксиалкилтиоендииновых спиртов [4], тетраацетиленовых аминов [5], ацетиленкарбинолов [ 6] и других.

В доступной нам литературе не удалось найти синтеза производных несимметричных диацетиленовых диэфиров замещенных фенолов, тогда как именно этот ряд соединений с различными функциональными группами в цепи может обладать весьма интересными свойствами.

Несимметричные диацетиленовыедиэфиры производных фенолов были получены взаимодействием 1-бром пропаргилового эфира *п*-нитро-фенола с пропаргиловыми эфирами замещенных фенолов в присутствии катализатора хлористой меди (I), комплексообразователя в среде органического растворителя [7-11].

Конденсацию можно представить в виде двухстадийного процесса, первый из которых идет очень быстро:

$$R^1 - OCH_2 - C \equiv C - H + Cu^+ \longrightarrow R^1 - OCH_2 - C \equiv C - Cu + H^+$$

$$R^1 - OCH_2 - C \equiv C - Cu + Br - C \equiv C - CH_2O - R \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R^1 - OCH_2 - C \equiv C - C \equiv C - CH_2O - R + CuBr$$

Поскольку первая стадия реакции сопровождается образованием иона, играющего чисто каталитическую роль, во избежание автоконденсации компонентов реакции, концентрация соли меди должна быть низкой (1-2%). Суммарная реакция имеет следующий вид:

$$R^1 - OCH_2 - C \equiv C - H + Br - C \equiv C - CH_2O - R \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R^1 - OCH_2 - C \equiv C - C \equiv C - CH_2O - R + HBr$$

(I - VI)

где R= *n*-$NO_2$-Ph. $R^1$= o-$NO_2$-Ph(I), o-Cl–Ph(II), o-J-Ph(III), *n*-Cl-Ph(IV), *n*-Br-Ph(V), *n*-J-Ph(VI).

В таблице приведены физико-химические характеристики полученных диацетиленовых диэфиров.

Важным фактором при синтезе несимметричных диацетиленовых диэфиров замещенных фенолов являются природа и количество катализаторов.

При синтезе несимметричных диацетиленовых диэфиров было изучено каталитическое действие различных солей меди: CuCI, CuBr, CuJ.

Установлено, что каталитическая активность солей меди падает от хлористой к иодистой меди в ряду: CuCI>CuBr>CuJ. Это объясняется, по-видимому, увеличением степени ковалентности связи галогенидов меди, применяемых в качестве катализатора, так как уменьшение полярности связи не благоприятствует образованию переходного комплекса и скорость рекции соотвестсвенно снижается.

***Таблица***

**Некоторые характеристики несимметричных диацетиленовых диэфиров *п*-нитрофенола**

$R^1 - OCH_2 - C \equiv C - C \equiv C - CH_2O - R$

| № соед. | $R^1$ | R | Выход % | Т. пл. °С | Продолжительность нагревания, мин. | ИК-спектр, -С≡С- , $см^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | o-$NO_2$-Ph | *п*-$NO_2$-Ph | 80,0 | 125-126 | 60 | 2167 |
| II | o-Cl-Ph | *п*-$NO_2$-Ph | 90,0 | 98-99 | 60 | 2158 |
| III | o-J-Ph | *п*-$NO_2$-Ph | 78,0 | 62-63 | 60 | 2185 |
| IV | *п*-Cl-Ph | *п*-$NO_2$-Ph | 97,5 | 89-91 | 60 | 2170 |
| V | *п*-Br-Ph | *п*-$NO_2$-Ph | 81,5 | 151-152 | 60 | 2157 |
| VI | *п*-J-Ph | *п*-$NO_2$-Ph | 79,3 | 169-171 | 60 | 2164 |

Наряду с изучением влияния характера и местоположения заместителя в бензольном кольце на ход реакции образования несимметричных диацетиленовых диэфиров замещенных фенолов, изучено влияние количества применяемого катализатора на протекание реакции. Применение катализа-тора в пределах 1-2% по отношению к ацетиленовому соединению обеспечивает малую концентрацию ионов меди ($Cu^+$) в реакционной среде. Ион меди ($Cu^+$), высвобождающийся в процессе конденсации, возвращается в цикл, вновь образует медный комплекс со свободным пропаргиловым эфиром производных фенола.

Применение катализатора в избытке способствует протеканию побочной реакции:

$$2\ R - OCH_2 - C \equiv C - H \xrightarrow{2Cu^+} R - OCH_2 - C \equiv C - C \equiv C - CH_2O - R$$

Постоянное прибавление 1-бромпропаргилового эфира производного фенола к каталитическому количеству CuCI и периодическое добавление восстановителя устраняют протекание побочной реакции. Большое влияние имеет количество применяемой медной соли на выход продукта. Доказано, что увеличение количестваCuCI приводит к уменьшению выхода конечного продукта. Например: при получении 1-(*п*-нитрофенокси)-6-(*п*-хлорфенокси)-гексадиина-2,4. Наблюдается следующая закономерность: количество CuCI в % от теоретического: 0,5, 2, 8, 20, 50, 100, выход конечного продукта в % : 27, 97,5,65,54, 39,20 соответственно.

Реакция конденсации по Кадио-Ходкевич сопровождается выделением кислоты (HBr). По этой причине для связывания выделяющейся кислоты в реакционную смесь вводят основание. Кроме того, основание способствует растворению медного комплекса пропаргилового эфира замещенных фенолов. Все это направляется в русло конденсации с образованием несимметричных диинов.

При конденсации несимметричных диацетиленовых диэфиров ряда фенола в качестве основания применены первичные, вторичные и третичные амины алифатического ряда. Самым подходящим из них в условиях конденсации оказался спиртовый раствор этиламина и н-бутиламина, взяты к 1-бром-пропаргиловому эфиру производных фенола в отношении 2-2,5: 1.

При применении вторичного и третичного амина выходы намного ниже. Низкий выход в реакциях с вторичными и третичными аминами объясняется, по-видимому, образованием плохо растворимых комплексов и негомогенности среды.

При синтезе несимметричного диацетиленового диэфира производных фенола конденсация осуществлена взаимодействием 1-бромпропаргилового эфира *п*-нитрофенола с пропаргиловыми эфирами производных фенолов в присутствии каталитического количества хлористой меди и основания, в среде органического растворителя-метанола.

**Литература:**

1. Chodkiewicr W, Cadiot P. Nouvelle synthese de composes polyaretyleniques conjiques symetriques et dissymetriques// Compt. Rendus des s?ances. 1955, 241, № 6. P. 1055-1057.

2. Chodkiewicr W, Contribution a la synthese des somposes acetyleniques //Ann.chem.1957. t.2.№11.P.819-869.

3. Держинский А.Р., Мавров М.В., Кучеров В.Ф. Химия полиеновых и полиацетиленовых соединений. Сообщение 17, Оксикарбоновые кислоты диацетиленового ряда и их химические превращения// Изв. АН СССР.серия химии.1965. № 7. С.1237-1241.

4. Волков А.Н., Богданова А.В., Долгих А.Н., Шостаковский М.Ф. Алкоксииалкилтиоениновые и ендиновые соединиовые спирты //Химия ацетилена. М.1968. С.29-34.

5. Андриевская Э.К., Котляревский И.А., Дондо С.А., Тетраацетиленовые амины производные *п*-диэтилбензола //Изв. АН СССР, серия химии, 1968. №7. С.1639-1641.

6. Ногайдели А.И., Швангирадзе Р. Синтез диацетиленовых гликолей в присутствии $Cu_2Br_2$ //Журнал органической химии, 1954. Т.24. вып.4. С.1025-1026.

7. Авторское свидительство 333158 (СССР). Способ получения несимметричных производных диацетиленовых гликолей. Мадиханов Н., Махсумов А.Г., Мирзабаев Э.А. Опубликован БИ 1972, № 11.

8. Махсумов А.Г., Мадиханов Н, Синтез несимметричных диацетиленовых эфиров // Сб. химия ацетилена и технология карбида кальция. Изд. Казахстан 1972. С.90-93.

9. Махсумов А.Г., Инаков Т.К., Мадихонов Н. Получение производных несимметричных диацетиленов // Узб. Химический журнал. 1974. № 6. С.48-49.

10. Мадиханов Н, Махсумов А.Г., Эргашев М.С., Аламова М.А. Несимметричные диацетиленовые диэфиры в синтезе гетероциклов // Третье регионал. совещ. республик Средней Азии и Казахстана по химическим реактивам. Ташкент 1990. Т.1., ч. 1. С.209.

11. Мадиханов Н, Махсумов А.Г., Абдугафуров И.А. Реакция Кадио-Ходкевича при синтезе несимметричных диарилоксигексадиинов-2,4.// Научный вестник НамГУ, 2005. № 2. С.151-155.

*Андижон қишлоқ хўжалик институти,*
*Тошкент давлат педагогика университети*
*Андижон давлат университети,*
*2016 йил 5 январда қабул қилинган*
*(Тақризчи: доц. М.Яқубова)*