СИНТЕЗ 1-БРОМПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ БРОМ- И ИОДЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛОВ

Н.МАДИХАНОВ, А.Г.МАХСУМОВ, И.А.АБДУГАФУРОВ

Мақолада гипогалоид усул билан бром- ва иодалмашган 1-бром пропаргилли эфирлар синтези келтирилган, охирги маҳсулотга эритувчиларнинг таъсири ўрганилган.

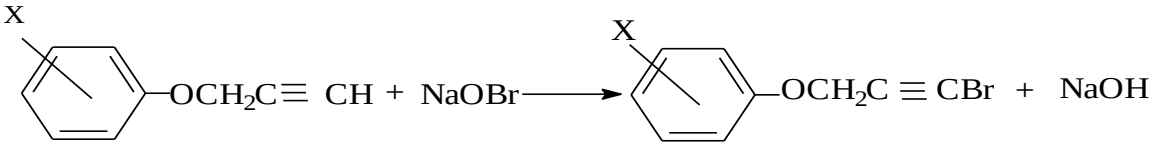
This article presents the synthesis of 1-bromine proparghile ethers with bromine and iodine substituted phenots by hypogoloid method. The author also studied the influence of solvents on outcome of the final product.

Одним из распространенных методов-бромирования или иодирования ацетиловых соединений при синтезе несимметричных диацетиленов по реакции Кадио-Ходкевича [1] является гипогалоидирование.

Существует ряд методов галоидирование производных ацетилена-через литийпроизводные [2], медьпроизводные [3], ртутьпроизводные [4] и другие, но они широкого применения не получили из-за многостадийности, трудно осуществимости и низкого выхода целевого продукта.

Гипогалоидный метод впервые был предложен Ф.Штраусом и его коллегами сотрудниками [5] как общий способ получения 1-галоидацетиленов, и с тех пор в него были внесены лишь несущественные изменения.

Этим методом получены новые 1-бромпропаргиловые эфиры замещенных фенолов [6,7]:



I-VII

где, X=2-Br(I), 4-Br-(II), 2,4-Br_2(III), 2,4,6-Br_3(IV), 2-J(V), 4-J(VI), 2,4,6-J_3(VII).

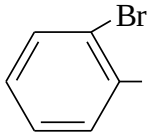
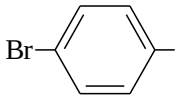
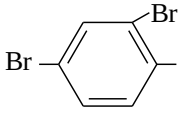
Более тяжёлый 1-бромпропаргиловый эфир оседает через несколько часов в зависимости от «кислотности» атома водорода у тройной связи и от растворимости образующегося целевого продукта.

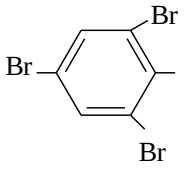
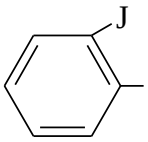
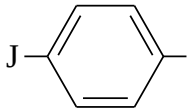
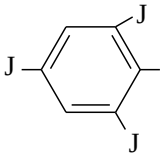
В таблице 1 приведена характеристика полученных 1-бромпропаргиловых эфиров бром- и иодзамещенных фенолов.

Для идентификации 1-бром пропаргилового эфира производных бром-и иод фенолов были сняты их ИК –и ПМР спектры. Спектры подтверждают наличие в соответствующих соединениях определенных функциональных групп (C≡C-Br, C-O-C и др). В отличие от пропаргиловых эфиров замещенных фенолов исчезают полосы поглощения в области 3315-3275 $см^{-1}$, характерные для C≡C-H связи и появляются полосы поглощения в области 2237-2221 $см^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям C≡C-Br связи.

Таблица-1.

Характеристика 1-бромпропаргиловых эфиров производных фенолов ($R-OCH_2C≡C-Br$)

№ соед.	R	Выход, %	Т.пл °С	Растворитель для перекристали-зации	Продол-житель-ность ре-акции час	ИК-спектр $см^{-1}$ -C≡C-Br
I		89,0	33-34	петролейный эфир	9-10	2231
II		97,5	53-55	гексан	7-8	2233
III		93,0	83-85	гексан	9-10	2221

IV		94,2	116-118	гексан	7-8	2237
V		91,6	34-36	гексан	7-8	2224
VI		92,3	52-54	гексан	7-8	2233
VII		93,2	136-138	гексан	8-9	2226

Например, в ИК-спектре 1-бромпропаргилового эфира n-бром фенола обнаружены полосы с частотами 2233 $см^{-1}$, характерные для валентных колебаний связи C≡C-Br. Полоса в области 1244 $см^{-1}$ обусловлена валентным колебанием связи C-O-C. Сравнение ИК-спектров 1-бромпропаргиловых эфиров бром– и иодфенолов показывает, что в них не наблюдается резкого различия, но имеются некоторые смещения валентных колебаний. Например, в спектрах трехзамещенных 1-бромпропаргилового эфира бром – и иодфенолов имеется смещение валентных колебаний от брома к йоду в бензольном кольце 9 $см^{-1}$ (2237-2226 $см^{-1}$). По-видимому, это объясняется зависимостью интенсивности полосы -C≡C-Br от дипольного момента молекулы и более понижающим действием электроотрицательности галогенов в бензольном ядре, а также размером атома.

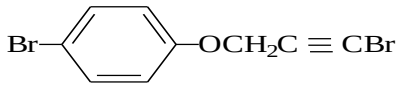
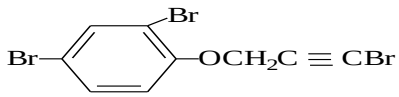
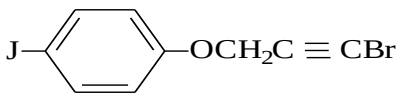
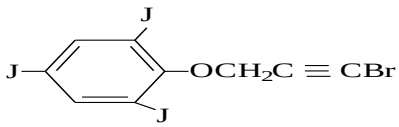
Из ПМР спектра 1-бромпропаргилового эфира 2,4,6-трибромфенола следует отметит, что сигнал двух ароматических протонов находится, в более слабом поле в виде синглета при 7,67 м.д., а сигнал при 4,68 м.д. соответствует -O-CH_2 группе.

В реакции замещения ацетиленового водорода на бром в пропаргиловом эфире бром – и йодфенолов немаловажную роль играет растворитель.

Поэтому, с целью определения влияние растворителей на ход реакции нами было использованы следующие растворители - диоксан, ацетон, диметилформамид и этиловый спирт (Таблица-2).

Таблица-2.

Влияние растворителей на выход 1-бромпропаргиловых эфировбром- и иодфенолов

Структурные формулы соединении	Выход, %			
	Этиловый спирт	Диметил-формамид	Ацетон	Диоксан
	56,2	59,8	62,3	97,3
	59,3	64,4	65,5	94,2
	60,1	72,4	78,6	92,3
	63,8	80,0	83,6	93,2

Например, реакции замещения 1-положения пропаргилового эфира 2,4,6-трибром фенола бромом видно, что при применении в качестве растворителя диоксана выход целевого продукта составляет 94,2 %, ацетона -65,5% , диметилформамида – 66,4% и этилового спирта 59,3%.

Таким образом, экспериментальные данные показывают, для данной реакции наиболее подходящим оказался диоксан, Так как, при использовании диоксана замещение брома у ацетиленового водорода протекает гладко, выход целевого продукта увеличивается, продукт замещения выделяется в более чистом виде.

Характер основания не оказывает существенного влияния на выход целевого продукта, 89-97,5%. Это, по-видимому, объясняется большой реакционной способностью атома водорода тройной связи, а также хорошей растворимостью исходных соединений в диоксане.

Экспериментальная часть

Получение 1-бромпропаргилового эфира 2,4,6-иодфенола. В трехгорлой колбе, снабженной автомешалкой и обычной стеклянной воронкой растворяли 28 г едкого натра и 72 мл воды. В щелочной раствор добавляли 200 г измельченного льда и 14,8 мл жидкого брома. В течение 5 минут смесь перемешивали автомешалкой до полного растворения брома, затем приливали 20,36 г пропаргилового эфира 2,4,6-трийодфенола в 200 мл диоксана при температуре 0-1^{0}С. Затем температуру реакционной смеси доводили постепенно до 18-20^{0}С и при интенсивном перемешивании выдерживали в течение 9 часов. Реакционную смесь обрабатывали 200 мл насыщенным раствором хлористого аммония и экстрагировали эфиром. Экстракт сушили над поташом.

После отгонки растворителя продукт перекристаллизовывали из гексана, получали продукт 1-бромпропаргиловый эфир 2,4,6-трииодфенол, представляющий собой белое кристаллическое вещество желтоватым оттенком, с температурой плавления 136-138 ^{0}С. Выход 22,32 г (93,2%) от теоретического)

Найдено для $C_9H_4OBrJ_3$, % С 18,21; Н 0,53; галоид 78,21.
18,23; 0,61; 78,33.

Вычислено для $C_9H_4OBrJ_3$, % С 18,36; Н 0,68; галоид 78,40.

В аналогичных условиях были синтезированы и охарактеризованы другие 1-бромпропаргиловые эфиры бром- и йодзамещенных фенолов. (Таблица 1).

Таким образом, гипогалоидным методом синтезированы 1-бром пропаргиловые эфиры бром – и йодзамещенных фенолов, изучено влияние растворителей на выход конечного продукта.

Литература:

1. Chodkiwicz W., Caddiot P. Metode specifigue de dosage du brome dans les bromo-i-acetulenigues. – Bull. Soc. Chim. France, 1958, №:.3, p.298-299.

2. Kloster-Lensen E. The prepatton of monochloro. monobromo, monoiododiacetylene. –Tetrahedron, 1966. Vol.22 №.3. p.965-973.

3. Сладков А.М., Ухин Л.Ю. Получение бромацетиленов и ацетиленовых нитрилов. // Изв. АнСССР. Сер.хим,- 1964.- №:2.- С.392

4. Эглинтон Г., Макрас В. Реакционноспособные ацетиленовые промежуточные соединения; синтез I - бромацетиленов и ацетиленидов ртути. I.Org Chem.Soc.,1963. V.4. p.2295-2299.

5. Straus F., Kottek L. und Heun W. Uber den Ersate positiven wasserstoffa durch Hologen. Ber. 1930, t-63, №.7, s.1868-1885.

6. Гапуров А., Абидов У.А., Махсумов А.Г., Мадихонов Н. Некоторые превращения пропоргиловых эфиров производных фенолов.// Докл. IV. Всесоюзной конф.по химии ацетилена. Алма-Ата.1972. т.1. с.147-152.

7. Мадиханов Н., Махсумов А.Г., Абдугафуров И.А. Получение производных галоидацетиленов. // Научный вестник НамГУ.- 2004.- №2.- с.51-52

Андижанский қишлоқ хўжалик институти,
Андижон давлат университети.
2012 йил 22 декабрда қабул қилинган