ХИМИЯ АЦЕТИЛЕНА

I. СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРРОЛОВ

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

Обзор мақолада пиррол ва унинг ҳосилаларини синтезлаш усулларининг таҳлили баён қилинган.

In this article was given the analysis of the methods synthesis of pirollaxs and it's producing.

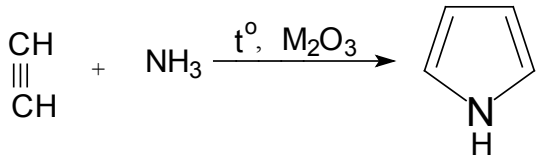
Интенсивно развивающаяся в настоящее время химия ацетиленовых соединений привлекает внимание многих исследователей как в нашей стране, так и за рубежом. Это связано с одной стороны с теми богатимы возможностями разнообразных химических превращений которые представляют ацетиленовые группировки в молекулах органических соединений, а с другой стороны с ценными для практического использования свойствами самих органических соединений с тройными углерод-углеродными связями.

За последнее время значение химии ацетилена сильно возросло по ряду причин. В частности этот углеводород легко может быть получен из угля и нефти, что дает возможность широко применять его в качестве сырья для промышленных химических синтезов.

Одним из методов получения производных пиррола является конденсация ацетилена с аммиаком.

Еще в 1877 году Дьюар [1] установил что при пропусканил ацетилена с аммиаком через накаленные медные трубы образуется небольшое количество пиррола.

Чичибабин А.Е. и Мошкин П.А. [2,3] пропусканием ацетилена и аммиака над окисью металлов (Al, Fe, Cr) при температуре выше 300^{0}C получили пиррол по общей схеме:

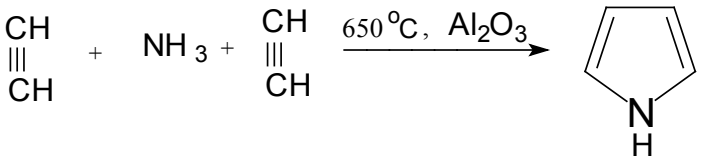


M= Al, Fe, Cr

Авторами было намечено, что наряду с пирролом, в процессе конденсации выделяются (в незначительном количестве) пиперидиновые основания (пиридин, пиколины, коллидин) и водород. Ими было выявлено также, влияние различных катализаторов на выход пиррола. При этом установлено, что выход целового продукта больше в присутствии в качестве катализатора окиси алюминия, чем при применений окиси железа и хрома.

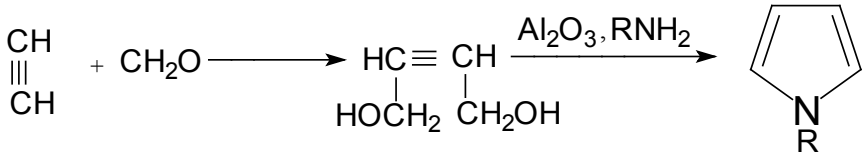
Однако, авторы не дают объяснения причинам большей катализирующей активности окиси алюминия.

Продолжая исследование каталитической циклизации ацетилена с аммиаком и аминами, Мейер [4] получил при 650^{0}C пропускание ацетилена и аммиака через окись алюминия:



В процессе реакции, наряду с основным продуктом, образуется хинолин, в небольшом количестве метан и водород. Для подтверждения состава конечного продукта авторы приводят только результаты элементного анализа.

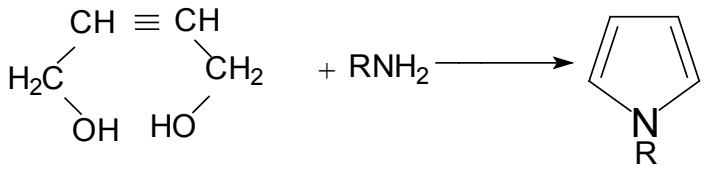
Некоторые авторы [5] с целью получения производных пиррола использовали конденсацию ацетилена с формальдегидом по схеме:



где R= H, Alk

Реакция протекает в двух стадиях: сначала образуется продукт присоединения формальдегида к молекуле ацетилена, затем в присутствии катализатора (Al_2O_3) аммиака или алкиламина образуется пиррольный цикл.

Ю.К.Юрьев с сотрудниками [6] изучил реакцию бутиндиола-1,4 с первичными аминами по схеме:



Изучено влияние условий протекания реакции на выход конечного продукта. Первичным амином является анилин, а катализатором-окись алюминия. Реакцию проводили при высокой температуре.

Маршак с сотрудниками [7] синтезировали производные пиррола в водно-метанольном растворе ацетиленовых аминов. Реакция проводилась с нагреванием или без нагревания. Авторы изучали влияние различных растворителей на выход конечного продукта и установили, что при применении эфира или малополярного растворителя вместо водного метанола конденсация не протекает.

Однако, авторы не объясняют причину влияния природы растворителей на протекание реакции циклизации.

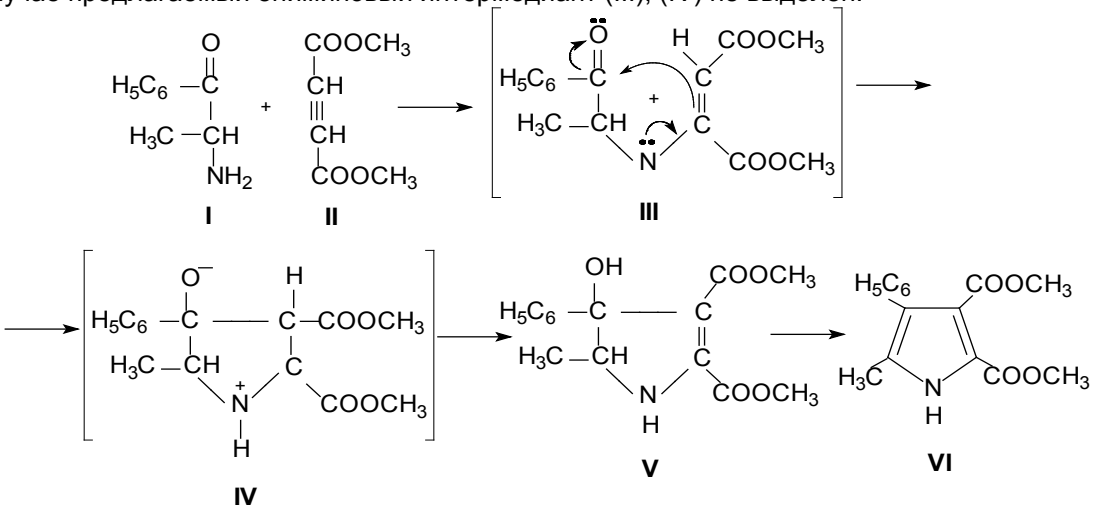
Некоторые авторы [8] производные пиррола получили конденсацией ацетиленов с ароматическими аминами. Реакция одного моля арилгидрокси-ламина с двумя молями диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты дала продукт с выходом 20-60%, из которого действием аммиака были синтезированы N-замещенные тетракарбометоксипирролы.

Фанта П.Е.с сотрудниками [9] синтезировали N-замещенные пирролы из $\alpha-$фтор – аминокетонов по реакции присоединения производных анилина с ацетиленкарбоновым эфирам.

Изучено влияние различных факторов (растворителя, температуры) на выход целевого продукта.

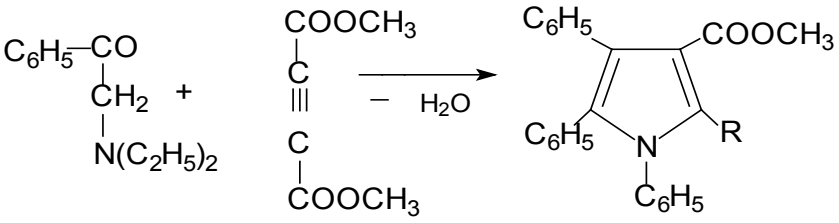
Хендриксон с сотрудниками [10] изучили реакцию конденсации $\alpha-$или $\beta-$аминокарбонильных ацетиленовых соединений. Так, если гидрохлорид $\alpha-$аминопропилфенола (I) в присутствии ацетата натрия превращается в дигидропиррол (V), который при нагревании в кислой среде превращается в производные пиррола (VI).

В этом случае предлагаемый ениминовый интермедиант (III), (IV) не выделен:



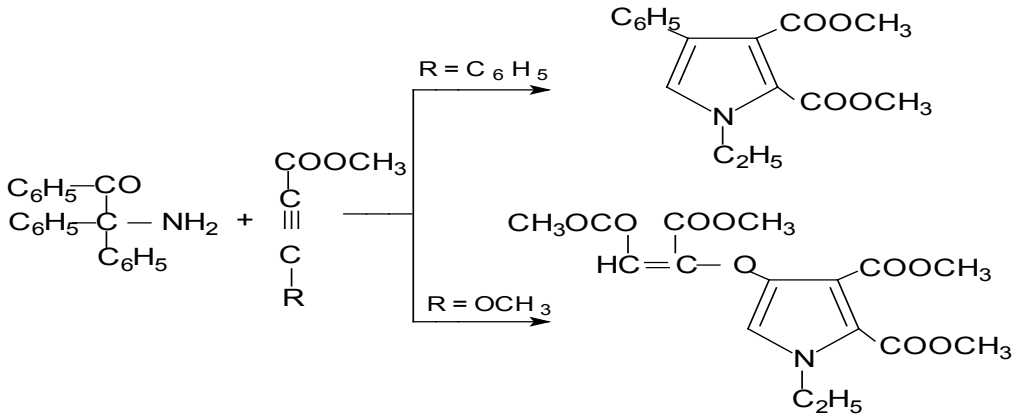
Изучено влияние условий реакции на выход конечного продукта.

N – замещенные пирролы могут быть получены на основе реакции присоединения производных анилина (1) к ацетиленкарбоновым эфирам [11]



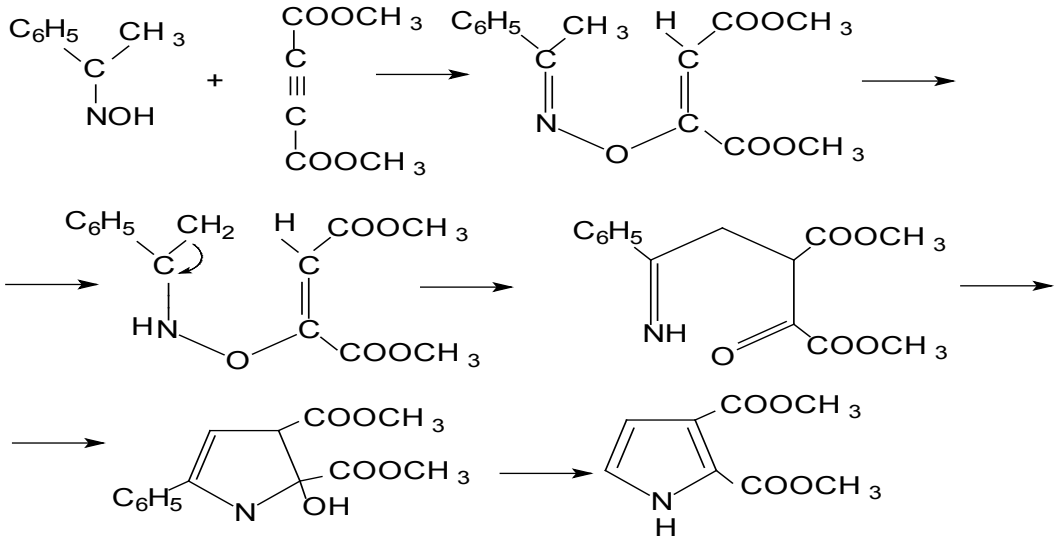
где R = H, $COOCH_3$

Другие родственные N- замещенные пирролы получаются из α – трет-аминокетоноы, а также из соответствующих α – трет-аминокетонов по следующей схеме:



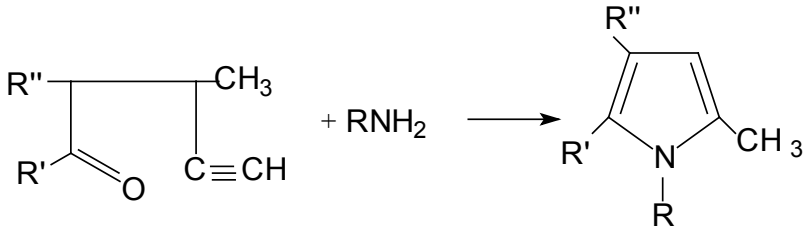
Попытки ввести α – втор-аминоэфиры в реакции с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты с целью получения производных пиррола оказались безуспешными.

Синтез замещенных пирролов может быть легко осуществлен путем Клайзеновской перегруппировки О-винилоксима, образующегося при присоединении оксима ацетофенона к диэфиру ацетилендикарбоновой кислоты [12]. Образование пиррола протекает количественно при кипячении компонентов в метаноле в присутствии метилата натрия:

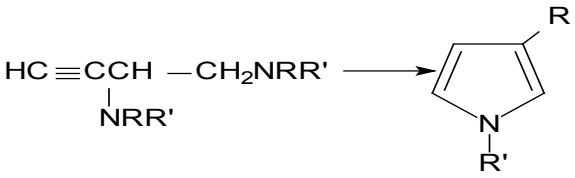


Продукты присоединения ароматических альдоксимов к пропиоловому эфиру оказались также способны к Клайзеновской перегруппировке в результате которой получаются замещенные имидазолы.

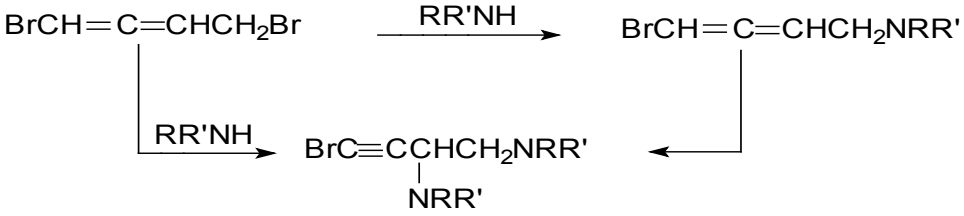
Шульте с сотрудниками [13] изучили конденсацию первичных аминов и β – ацетиленовых кетонов в присутствии следов H_2SO_4. В этих условиях достигается удовлетворительный выход производных пиррола:



В.Ф.Кучеров с сотрудниками показали возможность циклизации 1,2-ди -N-алкиламино-бутинов-3 в N-алкилпирролы в жестких условиях [14]:



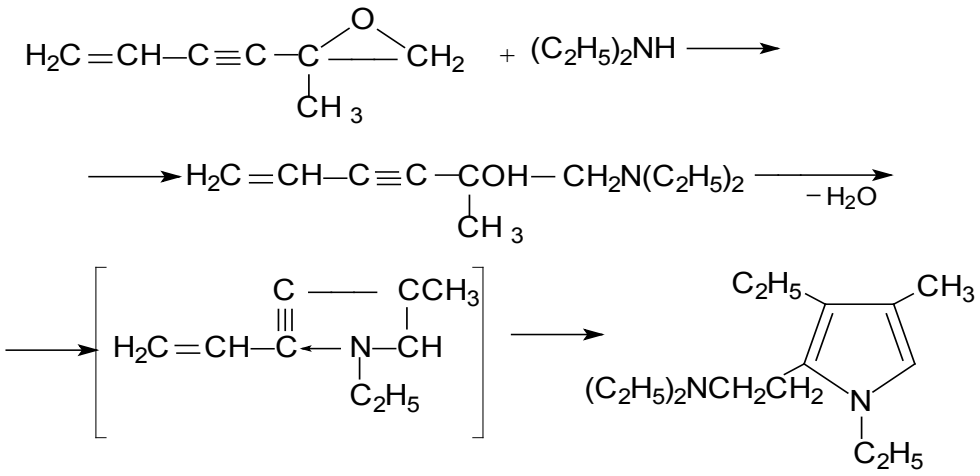
Эта реакция является новым методом синтеза N-алкилпирролов на основе 1,4-дибромбутадиена -1,2 и продуктов его аминирования



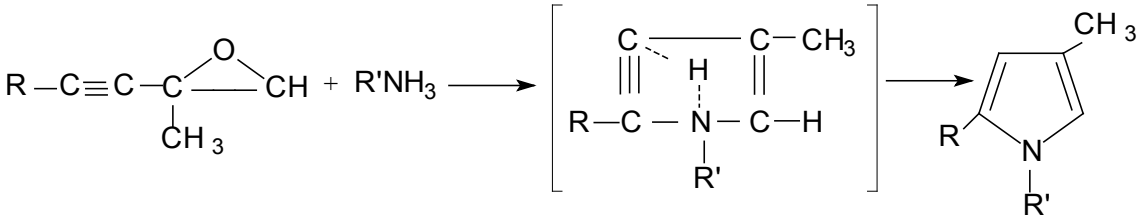
Первеев Ф.Я.с сотрудниками [15,16] открыли новый метод синтеза производных пиррола путем циклизации амино-α – алкиламиноспиртов ацетиленового и винилацетиленового ряда.

Данный метод основан на том, что ацетиленсодержащие окиси длительное время нагреваются в запоянной трубке с избытком аммиака, первичного амина или аминоспирта в присутствии хинолина. При этом авторами установлено, что скорость взаимодействия окиси с аммиаком, этиламином и диэтиламином зависит от их структуры.

Особый интерес представляет синтез N-этил-2-(β – диэтиламиноэтил)-3-этил-4-метилпиррола. При этом наблюдается миграция этинильного радикала, находящегося у атома азота по схемы:

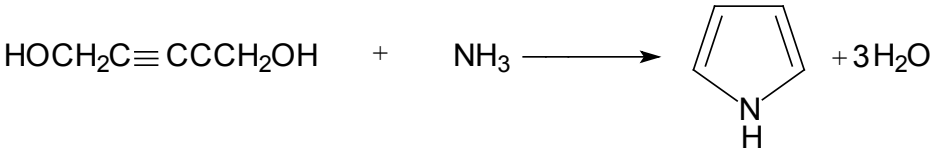


Авторами установлено, что присоединение аммиака, этиламина и диэтиламина к двузамещенным несимметричным окисям и спирто- окисям ацетиленового и винилацетиленового ряда идет по правилу Красуского, т.е. раскрытие окисного цикла происходит у наиболее гидрогенизованного атома углерода:

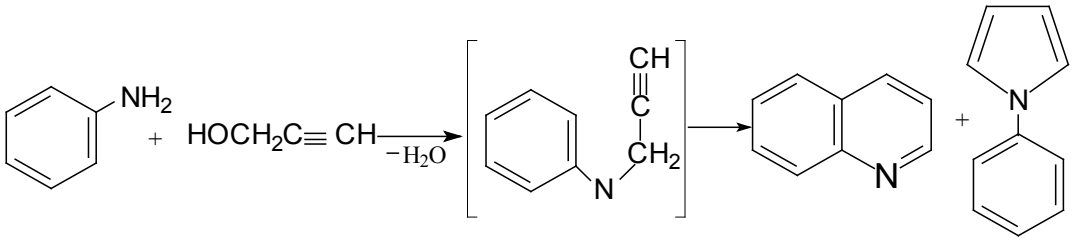


Авторами также установлено, что реакция циклизации зависит от природы гетереатома.

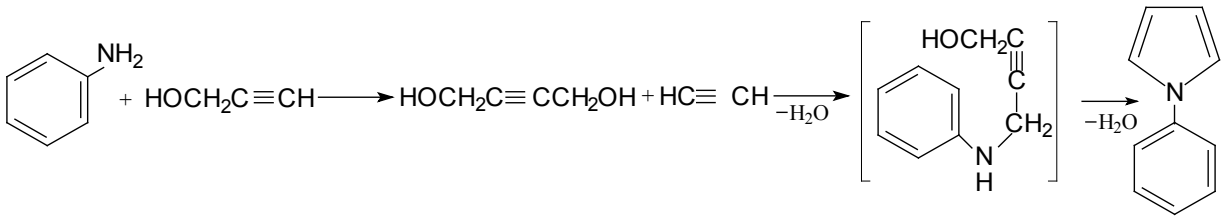
Юсупов Д. и другие [17] производные пиррола получили конденса-цией бутиндиола – 1,4 с аммиаком:



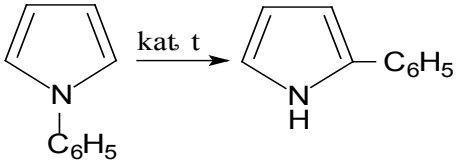
Продолжая исследование по синтезу производных пиррола эти же авторы осуществили конденсацию пропаргилового спирта с анилином в результате которой получается хинолин и фенилпирролов:



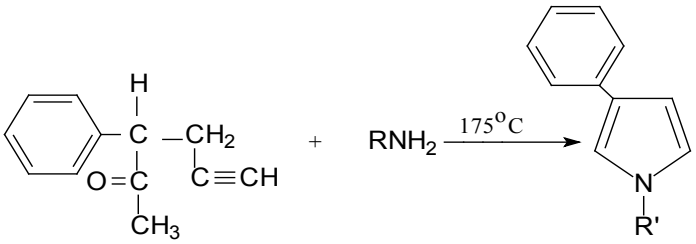
Образование фенилпирролов, по видиому, идет по схеме:



При этом наблюдается миграция фенильного радикала к α – положе-нию пирроланого кольца:



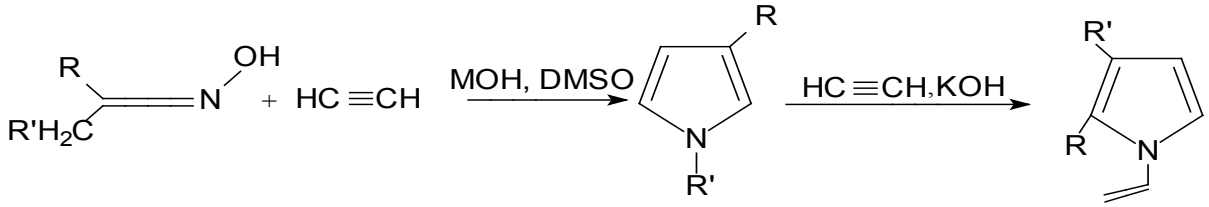
Некоторые авторы [18] для получения производных пиррола использовали γ – ацетиленкетоны и аммиак, первичные амины и анилин. Реакция проводилась в присутствии кислотных катализаторов:



При использовании β – ацетиленкетонов в тех же условиях не наблюдалось образование производного пиррола.

Выход конечного продукта составил 50-65%. Автор работы не объясняет, почему при применении β – ацетиленкетонов не происходит образование пиррольного кольца.

Трофимов Б.А. [19] с сотрудниками [20-23]всесторонне и глубоко изучали образование производных пиррола и N-винилпиррола, исходя из кетоксимов и ацетилена (реакция Трофимова)



R=R[1] =Alk, Ar, ArX(x= гетероатом), M= Li, K, Rb, Cs

Реакция протекает в суперосновных средах при температуре 60-140^{0}C, конечный продукт выделяется с выходом до 90%.

Эта новая реакция получения производных пиррола применена для таких соединений, как циклоалифатические, алифаароматические, жирноароматические и гетероциклические кетоксимы. Реакцию можно успешно применять для кетоксимов, имеющих хотя бы одну CH_2-группу в α – положении к оксимной группе.

В реакции циклизации с кетоксимами применены и производные ацетилена.

На основании многочисленных экспериментальных данных авторы обосновали механизм образования производных пиррола из кетоксимов и ацетиленов.

Реакция Трофимова открывает новый путь к синтезам производных пиррола и N-винилпиррола.

Огромную научную работу в области синтеза и исследования ацетилена а также производных пиррола, имеющих практическое значение и обладающих ценными свойствами, проделали ученые Дьюар, Чичибабин, Майер, Фаворский А.Е., Юрьев Ю.К., М.Ф.Шостаковский, Воронков М.Г., Кучеров В.Ф., Трофимов Б.А., Махсумов А.Г. и другие.

Таким образом из небольшого обзора литературы видно, что пиррол и его производные получали в основном из ацетилена и его производных с аммиаком, первичными алифатическими, ароматическими и гетероциклическими аминами, 1,4-дикарбоновой кислоты, бутиндиола-1,4, $\gamma-$ацетиленкетона, кетоксимов и другие.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Dewar J. Chemische Geselschaft Sitzung // Ber.-1877.-Bd.2. № 10.-S. 727-737.

2.Чичибабин А.Е. Синтезы с помощью ацетилена //Журнал русского физ.- хим.общества.- 1915. т. 47. с.703-713

3.Чичибабин А.Е., Машкин П.А. Конденсация ацетилена с аммиаком в присутствии окиси алюминия //Журнал русского физ.-хим.общества-1922.-Т.54.- С. 611-624.

4.Meyer R, Wesche H, Pyrogene Acetylen-kondensationen// Ber. 1917. Bd.50. S.422-441

5.Amto J, Nomine K. //Compt.rend.1947.Bd.224.P. 1409-1411.

6.Юрьев Ю.К., Коробыцина Е.К., Бриге Е.К. Совместная каталитическая дегидратация 2-бутин-1,4-диола с аммиаком и с сероводородом. Каталитическая дегидратация цис-2-бутен-1, 4-диола// Журн.общ.химии. 1950. Т.20. С.744- 748.

7.Olomucki M, Marsak I. Sul la cyclisation de certaines amines acetyleniques // C.r.Acad Sci. 1962. Т.255, № 11. P. 1409-1411.

8.Huntress E.H., Lesslie T.E., Hearon W.M. A new Route 1-Aryl Pyrroles //. J.Aw. Chew. Soc.1956. Vol 78, № 1. P. 419-423.

9.James D.S., Fanta P.E. Syntheses and Reaktions of Methul Triphenyopyrrolecarboxylates//. J. Org. Chew 1962. Vol.27, № 9. P. 3346-3348.

10.Hendrickson J.B., Recs R, Templeton J.F. A new General Heterocycle Synthesis: Use of Acetylened icarboxylio Estere//. J. Awer. Chew. Soc. 1964. Vol. 86, № 1. P. 107-111.

11.Winterfeld E., Dillinger H. J. Ber. 99, 1558. 1966.

12.Sheradaky T. Tetrahedron Letters, 1970. 25.

13.Sculte K.E., Reisch J, Walker H, Dipyrrole und Pophin aus Acetylenverbindungen// Pharmaz. Ber. Dtsch. Pharmar. Ges. 1966. Bd. 299, № 1. S. 1-7.

14.Восканян Э.С., Мавров М.В., Кучеров В.Ф. Новый метод синтеза N- алкилпирролов// Изв. АН СССР, сер. Хим. 1968. С. 1836-1838.

15.Первеев Ф.Я. Гонобоблев Л.Н. Новая реакция циклизации ацетиленовых аминоспиртов в пирролы // Журн. орган. химии. 1969. Т.5, № 8. 1517- 1518.

16.Кошмина Н.В., Шильникова Л.Н., Первеев Ф.Я. Синтез ацетиленовых N- пропаргилпирролов// VI Всесоюзн. Научн. Конф. По химии ацетилена и его производных. Тез. Докл. Баку. 1979, ч.1. С.27.

17.Юсупов Д, Ахмеров К.М. Каталитическая гетероциклизация ацетиленовых соединений. Ташкент. «Фан» 1985. С. 24-26.

18.Reisch J Die Biidung von Pyrrolen sus $\gamma-$Acotylenketonen// Arch. Pharm. 1965. Bd. 298. S.742-754.

19.Трофимов Б.А. Гетероатомные производные ацетилена// О новых реакциях ацетилена. М.Наука, 1981. С.147-175.

20.Трофимов Б.А., Олейникова Е.Б., Сигамов М.В. Пирролы из кетоксимов и ацетилена. Аномальные реакции $\alpha-$и $\beta-$оксикетоксимов// Журн. орган. химии. 1980. Т.16, № 2. С.410-415.

21.Трофимов Б.А., Олейникова Е.Б., Скворцов Ю.М., Михалева А.И. Аномальный случай образования алкилпирролов из оксимов и $\beta-$оксикетонов и ацетилена. Изв АН СССР сер.хим. 1978. № 10. С. 2426

22.Трофимов Б.А., Михалева А.И., Коростова С.Е., Калабин Г.А. Реакция кетоксимов с фенилацетиленом- путь к N-фенилпирролам// Химия гетероцикл. соедин. 1977. № 7. С. 994-995.

23.Трофимов Б.А., Голованова Н.И., Михалева А.И., Коростова С.Е., Васильев А.Н., Балабанова Л.Н. Относительная основность N- винилпирролов// Химия гетероцикл. соедин. 1977. № 7. С. 915-918.

Андижон қишлоқ хўжалик институти,
Андижон давлат университети.
2009 йил 24 декабрда қабул қилинган