СИНТЕЗ 1-БРОМПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ ПРОИЗВОДНЫХ НИТРОФЕНОЛОВ

Н.Мадиханов, И.А.Абдугафуров, С.Г.Усманова

Нитрофенолларнинг 1-бромпропаргилли эфири синтез қилинди. Нитрофенолларнинг 1-бромпропаргилли эфирларини автоконденсация реакцияси билан симметрик дипропаргил эфирлари олинди. Таркиби элемент анализ ёрдамида, тузилиши ИК спектр ёрдамида исботланди.

***Калит сўзлар**: нитрофенол, 1-бромпропаргил эфири, автоконденсация, симметрик дипропаргил, ИҚ спектр.*

Получен 1-бромпропаргиловый эфир нитрофенолов. Автоконденсацией 1-бромпропаргилового эфира нитрофенолов получены симметричные дипропаргиловые эфиры. Состав доказан элементным анализом, а строение – ИК-спектроскопией.

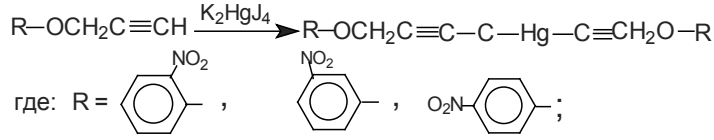
***Ключевые слова**: 1-бромпропаргиловый эфир, нитрофенол, автоконденсация, симметрический дипропаргил, ИК-спектр.*

The article deals the synthesis of 1- brompropargile essential oil of nitriphenoles . As a result of auto condensed reaction, we got symmetric dipropargile essential oils from 1-brompropargile nitrophenoles. Tge content was proved by element analysis and the construction was proved by IR-spectroscopy.

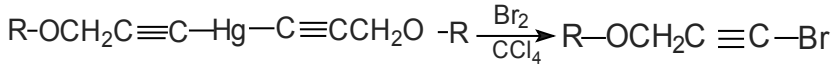
***Key words**: 1-brompropargile, essential oil, nitrophenoles, auto condense.*

Для синтеза симметричных диацетиленовых диэфиров производных нитрофенолов были получены 1- бромпропаргиловые эфиры нитрофенолов [1]. Получение 1- бромпропаргилового эфира нитрофенолов было доказано также встречным синтезом, т.е бромированием ацетиленидов ртути.

Ацетилениды ртути получены по схеме [2,3] :



Бромированием ацетиленидов ртути пропаргилового эфира нитрофенолов в среде четыреххлористого углерода получен 1-бромпропаргиловых эфиров нитрофенолов:



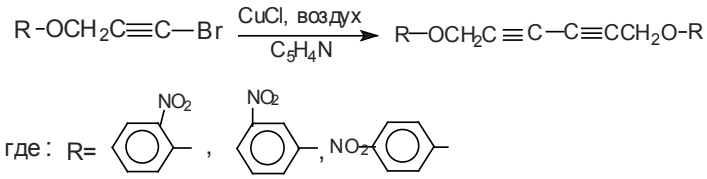
Выход 1-бромпропаргилового эфира производных нитрофенолов составляет 80-82 %.

Сроение полученных соединений определялось снятием ИК-спектров. В ИК-спектре ацетиленидов ртути, например, бис-(пара-нитрофенокси-пропин-1)-ртуть, присутствуют полосы поглощения, характерные для связей С−О−С в области 1240см$^{-1}$, а полосы в области 2143см$^{-1}$ свидетельствуют о наличии связей с С≡С−Hg−С≡С.

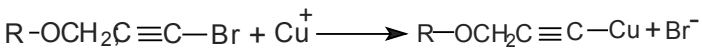
В ИК-спектре 1-бромпропаргилового эфира паранитрофенола обнаружены полосы поглощения в области 2230см$^{-1}$ характерные для валентных колебаний связи ≡С− Br .

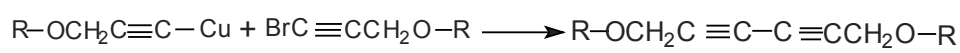
Одним из методов определения наличия брома в первом положении углерода молекулы ацетилена является автоконденсация исходного соединения, Конденсация осуществляется в присутствии хлористой меди, в качестве катализатора, Cu_2Cl_2 в основной среде н-бутиламина, в токе азота при низкой температуре. Следует отметить, что недостатком метода является применение в качестве основания дорогостоящего н-бутиламина.

В связи с этим был разработан новый способ автоконденсации 1-бромпропаргилового эфира нитрофенолов, с целью получения симметричного дипропаргилового эфира нитрофенолов, который отличается от известного тем, что вместо н-бутиламина применяется в качестве основания-пиридин и реакция осуществляется в токе воздуха по схеме:



Реакция, по-видимому, протекает в две стадии:





Строение синтезированных соединений доказано методом ИК-, ПМР спектроскопии. Например 1,6-бис-(паранитрофенокси)- гексадиина-2,4, полоса 2140см$^{-1}$ свидетельствуют о наличии C≡C связи.Полоса в области 1240см$^{-1}$ обусловлена валентным колебанием и также отсутствует полоса валентных колебаний в области 2230см$^{-1}$, характерная для связи ≡C−Br.

При реакции замещения ацетиленового водорода на бром пропаргиловых эфиров нитрофенолов немаловажную роль играет растворитель.

В качестве растворителей использованы диоксан, ацетон, диметилформамид и этиловый спирт. Наиболее подходящим из них оказался диоксан, с использованием которого замещение брома у ацетиленового водорода протекает гладко, выход целевого продукта увеличивается и продукт замещения выделяется в более чистом виде.

Высокий выход целевого продукта при применении в качестве растворителя диоксана объясняется тем, что диоксан, являясь нуклеофильным растворителем, по-видимому, образует связь с ацетиленовым водородом пропаргилового эфира за счет неподеленной пары электронов кислорода, вследствие чего ослабляется связь ≡C…H, тем самым замещение брома на водород облегчается.Таким образом, методом автоконденсации 1-бромпропаргилового эфира нитрофенолов с высоким выходом получены симметичные дипропаргиловые эфиры производных нитрофенолов.

Литература:

1. Мадиханов Н., Махсумов А.Г., Абдугафуров И.А. Синтез 1- бромпропаргиловых эфиров бром-и йодзамещенных фенолов / Илмий хабарнома-Научный вестник.- Андижан, 2013.- №1.- С.27-30.

2. Jacobcon R.A., Carothers W.H.. Chem. J.Am. Soc.55.1933.p.4667.

3. Raphoel R.A.. Acetylenie compounds in organic Synthesis. London. 1955.p.17

Андижон қишлоқ хўжалик институти,
2017 йил 24 октябрда қабул қилинган
(Тақризчи: к.ф.н. О.А.Музаффаров)