ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА РЕАКЦИИ ЦИКЛИЗАЦИИ ДИПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛОВ С ПЕРВИЧНЫМИ АМИНАМИ И АММИАКОМ

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

Дипропаргил эфирига бирламчи аминлар ва аммиакни циклобирикиб пиррол ҳосиласи олишда реакцияга турли омиллар – ҳарорат, реакциянинг давомийлиги, катализаторлар таъсири, аминлар, фенил радикалидаги ўринбосарларнинг табиати ўрганилди.

***Калит сўзлар**: дипропаргил эфир, бирламчиаминлар, катализатор, ҳарорат.*

В результате проведенных исследований реакции циклоприсоединения аминов и аммиака с дипропаргиловым эфиром замещенных фенолов изучено влияние заместителей фенильного радикала арилокси группы, температуры и продолжительности процесса, а также природы катализаторов на реакции циклизации в производных пиррола.

***Ключевые слова**: дипропаргиловый эфир, первичные амины, аммиак, катализатор, температура, продолжительность реакции.*

As a result of investigations of the cyclojoining reaction of amines and ammonia with diproparghil ethers of replaced phenols, the influence of the character of replacers of phenol radical aryloxy group, temperature, duration of the process and character of the catalyst on the reaction of cyclization pirrols derivatives are studied.

***Key words**: diproparghil ether, primary amines and ammonia, catalysts, temperature, duration of reaction.*

Нами было изучено влияние различных факторов (температуры, при-роды катализатора, растворителя, первичного амина и аммиака, продолжи-тельности реакции) на реакционную способность дипропаргиловых эфиров.

Влияние температуры. При циклизации диацетиленовыхдиэфиров с первичными аминами /1-4/ и аммиаком /5/ большое значение имеет подбор подходящей температуры реакционной среды.

Например. Взаимодействие аммиака с 1-(4-хлорфеноксиметил)-6-(4-нитрофеноксиметил)-гексадиином-2,4 при температуре до 90^0C практически не происходит.

При 90-95^0 С выход целевого продукта составляет 30%. При дальнейшем повышении температуры реакции количество его заметно увеличивается. При температуре реакционной среды 100^0C-53% , при 120^0C-62%, наконец, при температуре 130-135^0C-65%. Дальнейшее повышение температуры приводит к понижению выхода целевого продукта вследствие частичного его осмоления.

Оптимальными условиями получения целевого продукта является температура выше температуры плавления исходного диацетиленовогодиэфира. Особенно высокая температура (180-200^0C) реакционной среды требуется при применении в качестве исходного продукта тризамещенных диацетиленовых диэфиров галогена-фенолов с высокими температурами плавления. Во всех случаях реакция циклизации при температуре ниже температуры плавления исходного диацетиленовогодиэфира идет с низким выходом. Это, по-видимому, обьясняется трудной растворимостью образовавшего комплекса диацетиленовогодиэфира с катализатором при низкой температуре. Вследствие этого атака нуклеофильного реагента амина затрудняется, и реакция замедляется. При дальнейшем повышении температуры выход целевого продукта увеличивается.

Влияние продолжительности реакции. Исследование зависимости выхода продукта от продолжиности реакции показало, что циклизация при определенной нами оптимальной температуре сильно зависит от времени нагрева что выход 2-(4-хлорфеноксиметила)-5-(2-нитрофеноксиметила)-пиррола в течение первого часа составляет 24%, второго-36%, третьего-48% и четвертого -57%. Дальнейшее нагревание приводит к уменьшению выхода конечного продукта.

Реакция с изученными первичными аминами протекает в более короткий срок.

Более высокий выход целевого продукта при циклизации тризамещен-ных галогенов диацетиленовыхдиэфиров с первичными аминами можно объяснить электроноакцепторными свойствами атома галогена, который способствует смещению электронной плотности в сторону

бензольного кольца и облегчает разрыв π-связи в ацетиленовой группе при атаке нуклеофильного реагента.

Влияние природы катализаторов. Важным фактором при циклизации диацетиленовыхдиэфиров является подбор катализатора. В наших работах было использовано каталитическое действие различных солей меди:

$Cu_2Cl_2, Cu_2Br_2, Cu_2J_2, CuCl_2, Cu(CH_3COO)_2$

При этом выявлено, что наибольший выход получается при приме-нении в качестве катализатора хлористой меди. Так, например при циклиза-ции 1-(2,4-дихлорфенокси)-6-(4-хлорфенокси)-гексадиина-2,4 с аммиаком в одинаковых условиях выход целевого продукта в присутствии хлористой меди составляет 64,6%, бромистой меди-52,5%, иодистой меди-40,5%, хлорной меди-32,7% и, наконец, в присутствии ацетата меди выход конечного продукта составляет 28,1%. Таким образом было установлено что каталитическая активность падает в ряду:

$Cu_2Cl_2 > Cu_2Br_2 > Cu_2J_2 > CuCl_2 > Cu(CH_3COO)_2$

Некоторые авторы /6/ объясняют наибольшую каталитическую активность хлористой меди легкостью образования комплекса с ацетиленовой связью.

Таким образом, по мере увеличения полярности солей меди, каталитическая активность увеличивается, так как уменьшение полярности связи и увеличение объема молекул катализатора, по-видимому, не благоприятствуют образованию переходного комплекса и скорость соответственно снижается.

Влияние природы растворителей. Существенную роль при реакции циклизации диацетиленовых диэфиров с аминами имеет подбор растворителя.

В качестве растворителей нами использовались диоксан, диметилформамид, метанол и этанол. Наиболее подходящим из них оказался диоксан. При использовании его циклизация протекает гладко, выход продукта увеличивается и, кроме того, продукт выделяется в более чистом виде. В данном случае большую роль играет растворимость применяемых диацетиленовых-диэфиров производных фенолов и нафтолов. При проведении реакции в среде диметилформамида выход целевого продукта ниже, чем в диоксане.

На примере получения 2-(4-хлорфеноксиметил)-5-(2,4-дихлорфенокси-метил)-пирролапоказано, что при применении в качестве растворителя диоксана выход целевого продукта составляет 64,6%, при применении диметилформамида-48,2%, бензола-45,2%, этанола-39,1%, наконец, метанола-49,8%.

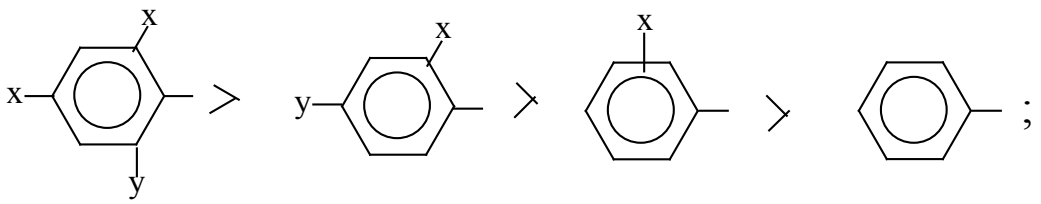
Высокий выходцелевого продукта в первом случае объясняется тем, что диоксан, являеть полярным растворителем, благоприятствует подходу атакующего нуклефильного реагента к сопряженной тройной связи.

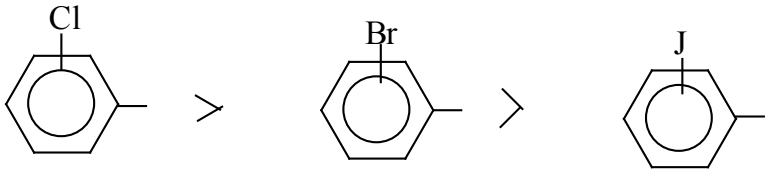
Диметилформамид тоже является нуклеофильным растворителем и одновременно слабым основанием, поэтому повышает pH реакционной среды, что, по-видимому, вызывает понижение выхода целевого продукта.

Метанол и этанол также являются слабыми нуклеофильными растворителями, но температура, необходимая для начала реакции, выше, чем температура кипения растворителя.

Влияние природы аминов. Из вышеизложенного видно, что выход производных пиррола из диарилгексадииновыхдиэфиров с первичными аминами составляет 50-75%. Снижение выхода конечного продукта в зависимости от природы амина (а), количества (б) и природы (в) заместителей в бензольном кольце диарилдиэфира можно представить следующими рядами:

а) гетероциклический остаток;

б) 

в) 

Изменение выхода производных пиррола в зависимости от типа первичного амина связано с основностью их. В таблице 3 приведены константы основности первичных аминов алифатического и ароматического ряда.

Таблица

Соединение	Ка
NH_3	$1,79 \cdot 10^{-5}$
CH_3NH_2	$4,17 \cdot 10^{-4}$
$C_2H_5NH_2$	$4,7 \cdot 10^{-4}$
$n\text{-}C_3H_7NH_2$	$3,4 \cdot 10^{-4}$
$i\text{-}C_3H_7NH_2$	$4,3 \cdot 10^{-4}$
$n\text{-}C_4H_9NH_2$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
$C_6H_5NH_2$	$3,8 \cdot 10^{-4}$

*Ка- константы основности

Как видно из таблицы, алифатические амины являются более сильными основаниями чем ароматические. Вследствие этого циклизация диарилоксигексадиинов в производные пирролы протекает с высокими выходами.

С накоплением галогенов в бензольном кольце повышается степень смещения электронной плотности и облегчается атака нуклеофилов на диацетиленовой группе.

Степень отрицательного индуктивного эффекта галоидов (Cl>Br>J) также положительно влияет на ход реакции циклоприсоединения аминов по дииновой связи.

Таким образом, в результате проведенных исследований реакции циклоприсоединение аминов к дипропаргиловым диэфирам установлено влияние природы заместителей фенильного радикала, арилокси группы, температуры и продолжительности процесса, а также природы катализаторов на процесс циклизации в производных пиррола.

Литература:

1. Махсумов А.Г., Сафаев А., Мадиханов Н. Способ получения пиррола.//Химия гетероцикл соединений.-1970.-№1.- С.125-126.

2. Махсумов А.Г., Сафаев А., Мадиханов Н.// Журн орган химии.- 1970.- Т.6 вып. 2.- С.401-402

3. Авт.свид.334828 СССР./А.Г.Махсумов, А.Сафаев, Н.Мадиханов.1972.

4. Мадиханов Н, Махсумов А.Г., Абдугафуров И.А. Получение производных пиррола на основе диарилгексадиинов // Научный вестник НамГУ.- 2004/- № 2.- С.48-51.

5. Мадиханов Н, Махсумов А.Г., Абдугафуров И.А. Синтез 2,5-дизамещенных пирролов.// Научный вестник АндГУ.-2016.- № 4.- С. 15-17.

6. Кошмина Н.В., Шильникова Л.Н. Первеев Ф.Я. Синтез ацетиленовых N-пропаргиламиноспиртов и N-пропаргилпирролов // VI Всесоюзн. научн. конф. по ацетилену и его производным. Тез.докл.- Баку, 1979.- ч.1. С 27.

Андижон қишлоқ хўжалик институти,
Тошкент кимё технология институти,
2017 йил 4 февралда қабул қилинган
(Тақризчи: доц. У.А.Абидов)