СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ 1-МЕДЬ-СЕРЕБРО-И ЙОД-ПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЛОВ

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

Мақолада пропаргил эфирларининг алмашинган фенол ҳосилалари асосида олинган ацетиленидлар таркибидаги металлар (Cu, Ag)нинг тўғридан-тўғри йодга осон алмашиниши кўрсатиб берилган.

***Калит сўзлар**: пропаргил эфирнинг алмашинган фенолли ҳосиласи, мис, кумуш ацетиленидлар, фенолнинг 1-йодли пропаргил эфири.*

В статье показано, что атом металлов (Cu, Ag) в ацетиленидах на основе пропаргилового эфира замещенных фенолов легко замещается йодом прямым методом.

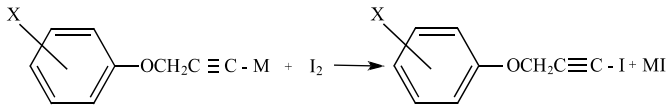
***Ключевые слова**: пропаргиловый эфир производных замещенного фенола, ацетилениды меди и серебра, 1-йод пропаргиловый эфир замещенных фенолов.*

The article proves that atom of metals (Cu, Ag) in acetylene on the base of propargil ether mixed with phenol is easily substituted by iodine by direct method.

***Key words**: propargil ether derivative phenol, acetylene copper and silver 1- propargil ether.*

С целью изучения реакционной способности меди и серебра в ацетиленидах, а также возможности использования их в качестве исходных продуктов для синтеза физиологически активных веществ, были изучены реакции замещения металлов на галоид.

Был разработан новый способ получения 1-йод пропаргилового эфира замещенных фенолов путем прямого замещения металлов (меди или серебра) соответствующих ацетиленидов на галоид [1-4] по схеме:



где, M=Cu, Ag;

X= *о* –Cl,*м*-Cl,*п*-Cl, 2,4-Cl_2, 2,4,5-Cl_3, 2,4,6-Cl_3,*о*-NO_2, *м*-NO_2,*п*-NO_2;

Реакция синтеза ацетиленидов меди и серебра проведена в диэтиловом эфире при комнатной температуре и интенсивном перемешивании. Выход 1-йод пропаргиловых эфиров составляет 80-98%.

Расположение меди и серебра в периодической системе элементов Д.И.Менделеева, казалось бы, должно предопределить близость химических свойств их соединений, в частности, органоацетиленидов. В действительности, по наблюдениям А.М.Сладкова [5-9] и других авторов [10-11] в реакциях пропаргиленидов меди и серебра наблюдаются значительные различия и, по-видимому, лишь немногие реакции протекают аналогично. Различие в реакционной способности пропаргиленида в меди и серебре определяется, в основном, двумя причинами:

1. Окислительный потенциал меди при переходе из одновалентного состояния в двухвалентную значительно ниже, чем для серебра:

$$Cu^{+} - e^{-} \longrightarrow Cu^{+2} \quad E° = -0,153 \text{ в}$$
$$Ag^{+} - e^{-} \longrightarrow Ag^{+2} \quad E° = -1,9808 \text{ в}$$

Поэтому, в реакциях ацетиленидов меди, сопровождающихся переносом e^{-} на атакующий реагент, образуются органические соединения двухвалентной меди, которые относятся к типичным переходным металлам с незаполненным d-подуровнем.

В таких соединениях связь углерод-углерод легко разрывается с образованием ацетиленового радикала и катиона Cu^{2+}. Рекомбинация ацетиленовых радикалов приводит к образованию диацетиленового производного:

$$R - C \equiv C - Cu + X_2 \longrightarrow \left[R - C \equiv C : Cu^{+}\ X^{-}\right] \longrightarrow$$
$$\longrightarrow R - C \equiv C^{\bullet} + Cu\,X \quad (CuX_2)$$
$$2R - C \equiv C^{\bullet} \longrightarrow R - C \equiv C - C \equiv C - R$$

Такой процесс может протекать и в реакционной среде без выделения свободных радикалов как кинетически независимых частиц.

Так, например, взаимодействие пропаргиленидов меди с бромом или хлором, наряду с обычным замещением, сопровождается окислением ацетилениднойCu^{+} в Cu^{2+}с образованием производного диацетилена.

Аналогично можно представить реакции взаимодействия пропаргиленида 1-меди с 1-йод пропаргил эфиром замещенных фенолов по схеме:

$$R - OCH_2C \equiv C - Cu + IC \equiv CCH_2O - R^1 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow R - OCH_2C \equiv C - CuI + {}^{\bullet}C \equiv CCH_2O - R^1 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow R - OCH_2C \equiv C^{\bullet} + {}^{\bullet}C \equiv CCH_2O - R^1 \longrightarrow R - OCH_2C \equiv C - C \equiv CCH_2O - R^1$$

а также есть возможности образования

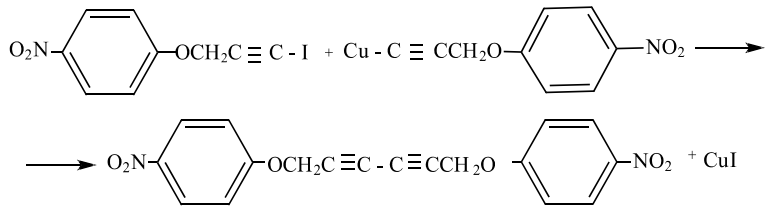
$R – OCH_2C \equiv C – C \equiv CCH_2ORиR^1 – OCH_2C \equiv C – C \equiv CCH_2OR^1$

Реакции такого типа невозможны с пропаргиленидами серебра, так как здесь возможность перехода Ag^{+} в Ag^{2+} совершено исключена. Поэтому, ацетилениды серебра пропаргиловых брома образуют только 1-бром пропаргиловые эфиры замещенных фенолов.

2. Связь –C≡C–Ag в пропаргиленидах серебра значительно более ионная, чем связь –C≡C–Cu. Подтверждением тому служит значительно лучшая растворимость органоацетиленидов серебра в полярных растворителях, что обуславливает протекание быстрых ионных обменных процессов.

Известно из работ А.М.Сладкова [5-7], что активированные атомы галоидов в хлористом аллиле, бензиле или пропаргиле замещаются на этинильный радикал с органоацетиленидами меди, так и серебра.

Проведена реакция взаимодействия 1-йод пропаргилового эфира n-нитрофенола с 1-медь пропаргилового эфира *п*-нитрофенола (в смеси ацетон+ спирт). Реакция идет с получением симметричного диацетиленового эфира:



Аналогичным путем синтезированы и другие симметричные диацетиленовые эфиры производных фенолов.

1-йод пропаргиловые эфиры замещенных фенолов – порошкообразные твердые вещества, растворимые в органических растворителях.

Состав полученных соединений подтвержден элементным анализом, а строение – ИК-и ПМР-спектроскопией. Общей для всех соединений функциональной группой является -C≡C-X.

Так, подтверждается наличие C-X (X=Cl,NO_2) замещенных бензольных ядер (C-Cl 730 $см^{-1}$ и C-NO_2 1350-1370$см^{-1}$), а также наличие -C≡C- связи (2187$см^{-1}$). Полоса связи в йод пропаргиловых эфирах по сравнению с незамещенными пропаргиловыми эфирами смещена в область больших частот на 58 $см^{-1}$. Так, полоса поглощения -C≡C- в спектре пропаргилового эфира *р*-нитрофенола находится в области 2130$см^{-1}$, а в спектре 1-йод пропаргилового эфира n-нитрофенола 2198 $см^{-1}$. Из литературы известно, что интенсивность полосы -C≡C- зависит от типа симметрии, размера молекулы, природы молекул, а также дипольного момента. Если -C≡C- связь находится на конце соединений, то при прочих равных условиях интенсивность полосы тем больше, чем длиннее цепь соединения. Для большинства исследованных твердых веществ, в спектрах которых по условиям симметрии должны проявиться полосы

С-I, однако они не обнаружены. Представляется, что это связано с тем, что в кристаллическом состоянии названные вещества образуют координационные соединения, в которых лигандом является радикал пропаргилового производного, а координационным центром – йод.

При исследовании спектра ПМР 1-йод пропаргилового эфира 2,4,6-трихлорфенола было замечено, что сигнал двух ароматических протонов сдвинут в сторону более слабых полей при 7,78 м.д., что очевидно под влиянием индуктивного эффекта соседнего атома хлора. Сигнал при 4,6 м.д. соответствует протонам -OCH_2- группы. Данные спектров убедительно показывают, что полученные вещества-мономеры резко отличаются от исходных продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-медь-(2,4,6-трихлорфенокси)-пропин.

6г однохлористой меди растворяли в 200 мл 25% раствора аммиака с небольшим количеством солянокислого гидроксиламина. В реакционную смесь при перемешивании доливали раствор 4,7г (0,02 моля) пропаргилового эфира 2,4,6-трихлорфенола в 50мл ацетона. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали слабым водным раствором солянокислого гидроксиламина, а затем метанолом и эфиром и сушили при 50-60^{0}С.

Выход количественный.

Т.пл. 226-227^0 С (разл.).

Найдено: % Cu 21,05.

Вычислено для $C_9H_4OCI_3Cu$, % Cu 21,31

В аналогичных условиях вышеописанных примеров получены 1-медь пропаргиловые эфиры производных хлор – и нитрофенолов.

1-йод-(2,4,6-трихлорфенокси)-пропин.

В двухгорлую колбу, снабженную мешалкой и обычной воронкой, помещали тонко измельченный, высушенный ацетиленид меди пропаргилового эфира 2,4,6-трихлора фенола 29,8г (0,1 моля) и 200 мл абсолютно сухого серного эфира. При интенсивном перемешивании к суспензии добавляли порциями кристаллический йод 12,7г (0,1 моля).

Продукт реакции фильтровали для удаления CuJ, отгоняли эфир, очищали перекристаллизацией сухого петролейного эфира.

Выход, 32,58 г (91% от теоретического).

Т. пл. 88 – 89^{0}С (гексан).

Найдено: % галоид 68, 21

Вычислено для $C_9H_4OICI_3$, % : галоид 68,30

В аналогичных условиях вышеописанных примеров получены 1-йод пропаргиловые эфиры хлор-и нитрофенолов.

Таким образом, установлено, что атом металлов (Cu,Ag) в ацетиленидах на основе пропаргилового эфира замещенных фенолов легко замещается на йод прямым методом.

Литература:

1. Авторское свидительство 225160 (СССР). Способ получения 1-йод пропаргиловых эфиров нафтолов / А.Г.Махсумов, И.Иброхимов, А.Сафаев,У.А.Абидов.-Опубл в БИ. 1968. № 26.

2. Авторское свидительство 230119 (СССР). Способ получения 1-йод пропаргилового эфира/ А.Г. Махсумов, И.Иброхимов–Опубл. в БИ, 1968. N.34

3. Махсумов А.Г., Атаходжаева М.А., Тилляев К. / Получение диацетиленида меди-и (серебра) и дийод производных дипропаргиловых эфиров дикарбаматов.-Т,. 1974- 4с. Рукопись представлена редколлегией

Узб. Хим.журн. Деп. в ВИНИТИ 27 феврал 1974. № 448-74.

4. Инаков Т.К., Махсумов А.Г., Мадихонов Н./Синтез йодпроизводных несимметричных диацетиленовых гликолей.-Ташкент, 1974. 4с. Рукопись представлена редколлегией Узб.хим.журн. Деп.в ВИНИТИ 15 марта 1974. № 143-74.

5. Сладков А.М., Ухин Л.Ю., Горшкова Г.Н., Чубаров М.А., Махсумов А.Г., Касаткин В.И.//Синтез и спектры йод-ибромацетиленовых производных Журн. органич.хим. 1965. Т.1. вып.3. с.415.

6. Сладков А.М., Ухин Л.Ю.//Ацетилениды меди и серебра в органическом синтезе // Успехи химии, 1968. Т.37. вып 10. С.1750-1781.

7. Ухин Л.Ю., Сладков А.М.,Орлова Ж.И.//Взаимодействие ацетиленидов меди с тетрацианидиметаном и тетрацианэтиленом. Изв. АНСССР сер.хим. 1969. № 3. С. 705.

8. Сладков А.М.,Гольдинг Р.С.//Реакции ацетиленидов меди и серебра.// Успехи химии 1979. Т.48. вып.9. С.45-47.

9. Сладков А.М.,Ухин Л.Ю. Коршак В.В.//Взаимодействие ацетиленидов меди с гало(ген)идными производными . Изв. АН СССР. Сер хим. 1963. №12. С.2213-2215.

10. Manceron L., Andrews L. Infrared spectrum of the LiC_2H_2 molecule in solid argon / / J. Am. Chem. Soc.-1985.-Vol. 107, N 3-4.-P. 563-568.

11. Темкин О. Н., Шестаков Т. К, Трегер Ю. А. Ацетилен. Химия. Механизмы реакций. Технология.- М: Химия, 1991.- 416с.

Андижон давлат университети
Андижон қишлоқ хўжалик институти
2015 йил 14 сентябрда қабул қилинган
(Тақризчи: доц. У.А.Обидов)