Journal of Chemistry of Goods and Traditional Medicine

J Chem Good Trad Med, Volume 3, Issue 4, 2024 Chemistry of Goods

СИНТЕЗ АЦЕТИЛЕНОВЫХ ТРИОЛОВ

Алланазар Абдиразоков
Термезский филиал Ташкентской медицинской академии, доцент кафедры медицинской и биологической химии, кандидат химических наук
E-mail: a.abdirazoqov@ttatf.uz

Зубайда Эсанбоевна Хайдарова
Термезский филиал Ташкентской медицинской академии, ассистент кафедры медицинской и биологической химии

Шахобидин Хасанбоевич Абдуллоев
Андижанский государственный университет, профессор кафедры химии, доктор химических наук, член Академии «ТАБОБАТ» Узбекистана
https://orcid.org/0000-0002-6069-1785

DOI: https://doi.org/10.55475/jcgtm/vol3.iss4.2024.362

Ключевые слова:
алкоксиацетиленовый спирт, кетоны, рованные кратные связи, простые моноэфиры тритретичных ениновых триолов, реакция Фаворского

Аннотация
Представлены данные исследований, направленных на получение биологически активных соединений ацетиленового ряда. Разработаны способы получения простых моноэфиров ацетиленовых триолов, которые включают: конденсацию в условиях реакции Фаворского 1-алкокси-пентин-2-олов с ацетоном в среде жидкого аммиака при температуре –(-30--35) ^{O}C в присутствии порошкообразного едкого кали. Таким путем синтезированы 6 новых представителей простых моноэфиров триолов ацетиленового ряда. Обнаружено, что наибольший выход конечного продукта соответствует эфирному радикалу с метильным и этильным группами. С увеличением длины алкильного радикала выход конечных продуктов снижается. Для доказательства состава и строения синтезированных соединений использована реакция расщепление их на исходные продукты- 1-алкокси-пентин-2-олов и ацетона при нагревании в присутствии K_2CO_3 (обратная реакция Фаворского), ИК-спектральные данные и элементный анализ.

Как цитировать
Абдиразоков, А., Хайдарова, З. Э., & Абдуллоев, Ш. Х. СИНТЕЗ АЦЕТИЛЕНОВЫХ ТРИОЛОВ. Журнал химии товаров и народной медицины, 3(4). https://doi.org/10.55475/jcgtm/vol3.iss4.2024.362

Проведенные к настоящему времени фармакологические исследования моноэфиров ацетиленовых триолов показывают, что они проявляют гипотензивные, спазмолитические и гипотензивные свойства. Некоторые из них снижают кровяное давление. [1-6].

Используемые реагенты и оборудование. Чистоту всех веществ проверяли методом тонкослойной хроматографии на пластинках в следующих системах:

А. Диэтиловый эфир + гептан (2:1)

Б. Этанол + бензол (1:9)

В. Хлороформ D. Бензол + хлороформ (5:1)

Хроматограммы обработаны парами йода. ИК спектры синтезированных соединений записывали на приборе (UR-10 тонкий слой 10-15 мкм. Спектры ЯМР измеряли по отношению ГМДС на приборе Тесла-Б-487 с рабочей частотой 80,80 МГц в растворителе $CC1_4$.

Синтез основных веществ. Синтез 1-алкокси-4-пентин-2-олова Общий метод. К ацетилениду лития, полученному из 7 г металлического лития и 1,5 л нашатырного спирта,

при перемешивании в течение 2 часов добавляют 0,8 моль свежеперегнанного 1-алкокси-2,3-эпоксипропана, растворенного в 100 мл эфира. Смесь перемешивали в слабом потоке ацетилена еще 6 часов. Реакционную массу оставляют для дальнейшего выпаривания аммиака.

К спиртовой суспензии алкоксиацетиленовому спирта прибавляют 200 мл эфира и разлагают насыщенным раствором хлорида аммония (250 мл) при 0°С. После перемешивания в течение 45 минут эфирный слой отделяли и водный слой экстрагировали эфиром (2 х 100 мл). Эфирный раствор сушат сульфатом магния. После отгонки растворителя продукт реакции фракционируют в вакууме. Идентичность целевых продуктов контролировали с помощью ТСХ в Системе Б.

Синтез 1-этокси-4-пентин-2-ола:

В трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой, газоотводной трубкой и механической мешалкой, помещали 1,5 л жидкого аммиака. Очищенный ацетилен пропускали через газоотводной трубку в течение 2 часов при интенсивном перемешивании. Смесь перемешивали в слабом потоке ацетилена в течение 2 часов, затем в течение 1 часа добавляли 7 г мелко измельченного металлического лития и перемешивали еще 30 минут. Затем при перемешивании в течение 2 часов добавляли 81,6 г (0,8 моль) свежеперегнанного 1-этокси-2,3-эпоксипропана, растворенного в 100 мл эфира. Смесь перемешивали при слабом потоке ацетилена еще 6 часов. Реакционную массу оставляли до полного испарения аммиака. К суспензии ацетилена и этоксиспирта добавляли 200 мл эфира и гасили насыщенным раствором хлорида аммония (250 мл) при 0°С. После перемешивания в течение 45 минут эфирный слой отделяли и водный слой экстрагировали эфиром (2 х 200 мл).

Эфирные экстракты сушили над сульфатом магния. После отгонки растворителя продукт фракционировали в вакууме. фракцию, кипящую при72°С/10 мм.рт.ст., отделяли. 86g (84%) со следующими константами: n^{20}_D - 1,4420; d^{20}_D - 0,9601; MR_D найд. - 35.20; MR_D выч. – 35,63.

Пример I. Синтез 6-метил-1-этоксигептин-4-диола-2,6.

Смесь 12,8 г (0,1 моль) 1-этоксипентин-4-ол-2 и 5,8 г (0,1 моль) ацетона в 50 мл сухого эфира в течение 1,5 часов. прошло еще 9 часов. Реакционную массу оставляли до полного испарения аммиака. Полученный комплекс разлагали водой и экстрагировали эфиром. Эфирные экстракты сушили над сульфатом магния. После отгонки растворителя продукты реакции фракционировали в вакууме. Получили 13,58 г (73%) 6-метил-1-этокси-4-гептиндиола. Идентичность продукта подтверждена ТСХ в системе Б.

Температура кипение - 126-8/2 мм.рт.ст., найдено, %: С – 64,81; 64,93; Н – 10,05; 9.99; вычислено, %: С – 64,5 Н – 9,7.

Расщепление 6-метил-1-этокси-4-гептиндиола

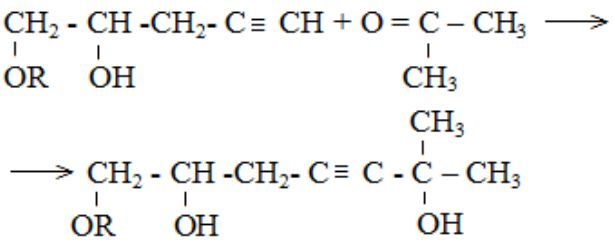
5 г этоксиацетиленгликоля в присутствии 0,5 г карбоната калия нагревали в колбе Фаворского при низком остаточном давлении. Продукты реакции собирали в охлаждаемый льдом приемник. Фракционной перегонкой без вакуума выделили 0,6 г ацетона с температурой кипения 54°С. Остаток диспергировали в вакууме. Было получено 1,2 г 1-этокси-4-пентин-2-ола при 72/10 мм.рт.ст. $n^{20}D$ равен 1,4420. Выход продукта незначительна.

Идентификацию продуктов разложении проводили по ИК-спектрам поглощения.

Полученные результаты и их анализ. Несмотря на большие работы по синтезу и изучению тритретичных триолов ацетилена и их моно-, ди- и триэфиров, интерес к новым представителям этого класса соединений не утихает. В ходе этих работ нами изучалась возможность получения моноэфиров первичных, вторичных и третичных триолов, поскольку

такие соединения редко описаны в литературе и представляют определенный интерес с теоретической и практической точки зрения.

Конденсацией 1-алкокси-4-пентин-2-олов с ацетоном мы получили моноэфиры первично-вторично-третичных триолов.



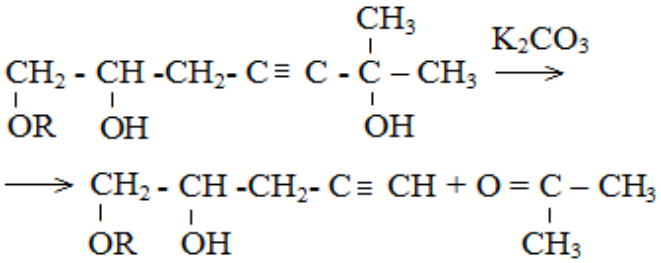
где: R –C_2H_5, nC_3H_7, C_4H_9, C_6H_{13}, C_7H_{15}, $C_6H_5CH_2$.

Реакцию проводили в жидком аммиаке в присутствии порошка гидроксида калия при температуре -35 - 40 °C. Увеличение алкильного радикала приводило к снижению выхода конечного продукта.

Образование побочных продуктов не наблюдается. Это указывает на достаточную стабильность исходных 1-алкокси-4-пентин-2-олов в щелочной среде. Наибольший выход продукта получен при мольном соотношении ацетиленгликоль: КОН: ацетон = 1:4:2. В результате этим методом были получены шесть моноэфиров ацетилентриола.

Характерной особенностью ацетиленовых спиртов, гликолей и триолов (полученных конденсацией ацетиленсодержащих соединений с кетонами) является способность разлагаться на первичные продукты при нагревании в присутствии щелочных веществ [6], что является одним из методов, чтобы доказать структуру. Поэтому мы решили изучить 6-метил-1-алкокси-4-гептин-2,6-диолы в условиях обратной реакции Фаворского с использованием калия в качестве щелочного агента.

Для этого полученные нами соединения (1-V1) нагревали в присутствии небольшого количества карбоната калия при небольшом остаточном давлении.



где: R –C_2H_5, nC_3H_7, C_4H_9, C_6H_{13}, C_7H_{15}, $C_6H_5CH_2$.

Строение продуктов расщепления определяли по ИК-спектрам и их наложению на ИК-спектры исходных соединений.

Кроме того, строение полученных соединений подтверждено элементным анализом и снятием ИК-спектров поглощения. В ИК-спектрах моноэфиров ацетилентриолов наблюдаются зоны поглощения в следующем диапазоне частот: 3350-3400 $см^{-1}$ валентные колебания ОН-групп; 2220 $см^{-1}$ валентные колебания связей С≡С; 1110 $см^{-1}$ колебания связи С-О-С.

Чистоту продуктов проверяли методом тонкослойной хроматографии на силикагеле.

Физико-химические константы полученных веществ (1- V1) представлены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства полученных соединений

№ соединение	Соединение	выход, %	Т.кип. °С(мм. рт.ст.)	найдено,%		формула	вычислено,%	
				C	H		C	H
1	2-метил-7-этокси-3-гептин-2,6-диол	73	126-8/2	64.81	10.05	$C_{10}H_{18}O_3$	64.5	9.7
11	2- метил -7-пропокси-3-гептин-2,6-диол	67	130-2/2	65.80	9.80	$C_{11}H_{20}O_3$	66.00	10.00
111	2- метил -7-бутокси-3-гептин--2,6-диол	56	136-8/2	67.20	10.55	$C_{12}H_{22}O_3$	67.30	10.30
1V	2- метил -7-гексилокси-3-гептин--2,6-диол	54	157-8/2	69.59	11.05	$C_{14}H_{26}O_3$	69.40	10.80
V	2- метил -7-гептилокси-3-гептин--2,6-диол	51	164-5/2	69.91	11.23	$C_{15}H_{28}O_3$	70.3	10.90
V1	2- метил -7-бензилокси-3-гептин--2,6-диол	46	180-2/2	72.28	8.25	$C_{15}H_{18}O_3$	72.58	8.06

Выводы. С целью изучения реакционной способности 1-алкокси-4-пентин-2-олов были получены новые моноэфиры первичных-вторичных-третичных триолов ацетилена присоединением ацетона к алкоксипентинолам в условиях реакции Фаворского. Найдены оптимальные условия для этой реакции.

Литературы

1. Синтез и нейтропная активность серосодержащих винилацетиленовых карбинолов / С.С. Сабиров, К.Х.Хайдаров, А.В.Гулин //Хим.фарм. журн. – 1986. – т.20. №2. –с. 154-157.

2. Сравнительное изучение противоэпилептического препарата карбатин / К.Х.Хайдаров (монография) //-Душанбе: «Дониш». – 2013. – 152 с.

3. Конформация изомерных *Z,E*-ениновых триолов и диоксиальдегидов/ М.Д. Исобаев, И.У. Файзилов, С,С. Сабиров // Ж. «Теоретическая и экспериментальная химия.» - 1990. - № 6. –с. 681 – 688.

4. Синтез тритретичных ениновых триолов с изолированными кратными связями / И.У. Файзилов, М.Д. Исобаев, Э.Х.Пулатов. К.Х.Хайдаров // Известия АН Республики Таджикистан, Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук – 2014. - № 2 (155). – с. 26 – 2

5. Файзилов И.У. Структурный фактор в реакционной и биологической активности поли- и гетерофункциональных ениновых производных. / И.У. Файзнлов И.У. Алкилтиоацетиленовые гликоли. *I* И.У. Файзилов, М.Д. Исобаев, М.Т. Абдуллаев, А.А. Абдиразоков // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. (Bulletin of Tajik National University, series of Natural Sciences, http:vestnik-tnu.co) - Душанбе. - 2022. - № 1. - С. 243-251.

6. Файзилов И.У. Моноэфиры триолов с изолированными кратными связями / И.У. Файзилов, М.Д. Исобаев, А.А. Абдиразоков // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук, (Bulletin of Tajik National University, series of Natural Sciences, vestnik-tnu.com}- 2020. - № 3. - С. 268-272.

7. Файзилов И.У. Алкилтиоацетиленовые гликоли перспективные полупродукты на основе доступных реагентов. / И.У. Файзилов, М.Д. Исобаев, А.А. Абдиразоков // Материалы VII-между народной научно-практической конференции «Проблемы и перспективы химии товаров и народной медицины». - Узбекистан, Андижан.-2020.-С. 196-199.