Journal of Chemistry of Goods and Traditional Medicine

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

ASETILEN TRIOLLARINING SINTEZI

Allanazar Abdirazokov
Toshkent tibbiyot akademiyasi Termiz filiali, tibbiy va biologik kimyo kafedrasi assistenti, kimyo fanlari nomzodi
E-mail: a.abdirazoqov@ttatf.uz

Zubayda Esanboyevna Xaydarova
Toshkent tibbiyot akademiyasi Termiz filiali, tibbiy va biologik kimyo kafedrasi assistenti

Shaxobidin Xasanboyevich Abdulloyev
Andijon davlat universiteti, Kimyo kafedrasi professori, kimyo fanlari doktori, O‘zbekiston TABOBAT akademiyasi a’zosi
https://orcid.org/0000-0002-6069-1785

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

Kalit so‘zlar:
alkoksiasetilen spirti, ketonlar, izolyatsiya qilingan karrali bog'lanishlar, tritretik enin triollarining oddiy monoefirlari, Favorskiy reaktsiyasi

Annotatsiya
Asetilen qatorining biologik faol birikmalarini olishga qaratilgan tadqiqotlar ma'lumotlari keltirilgan. Asetilen triollarining oddiy monoefirlarini olish usullari ishlab chiqilgan, ular quyidagilarni o'z ichiga oladi: Favorskiy reaksiyasi sharoitida 1-alkoksi-pentin-2-olovning aseton bilan suyuq ammiak muhitida (-30 – -35)^{0}C haroratida kukunli kaustik kali ishtirokida kondensatsiyalandi. Shu tarzda asetilen qatorlari triollarining oddiy monoefirlarining 6 ta yangi vakillari sintez qilindi. Yakuniy mahsulotning eng yuqori rentabelligi metil va etil guruhlari bo'lgan efir radikaliga mos kelishi aniqlandi. Alkil radikal uzunligining oshishi bilan yakuniy mahsulotlarning hosildorligi pasayadi. Sintezlangan birikmalarning tarkibi va tuzilishini isbotlash uchun K_2CO_3 ishtirokida qizdirilganda ularni dastlabki mahsulotlarga - 1-alkoksi-pentin-2-ollar va asetonga ajratish reaktsiyasi (Favorskiyning teskari reaktsiyasi), IQ spektral ma'lumotlari va elementar tahlili q o'llanilgan.

Havola uchun
Abdirazokov, A., Xaydarova, Z. E., & Abdulloyev, S. X. ASETILEN TRIOLLARINING SINTEZI. Tovarlar Kimyosi Va Xalq Tabobati Jurnali, 3(4). https://doi.org/10.55475/jcgtm/vol3.iss4.2024.362

Shu paytgacha olingan asetilen triollarining monoefirlarining farmakologik tekshiruvlari ularning gipotenziv, antispazmodik va gipotenziv xususiyatlarni namoyon etishini ko'rsatadi. Ulardan ba'zilari qon bosimini pasaytiradi. [1-6].

Foydalanigan reaktiv va jihozlar. Barcha moddalarning tozaligi quyidagi tizimlarda plitalar ustida yupqa qatlamli xromatografiya orqali nazorat qilindi:

A. Dietil efir + geptan (2:1)

B. Etanol + benzol (1:9)

B. Xloroform D. Benzol + xloroform (5:1)

Yod bug'lari bilan xromatogrammalar ishlab chiqilgan. Sintezlangan birikmalarning IQ spektrlari qurilmada qayd etildi (UR -10 U R -20, yupqa qatlam 10-15 mkm. NMR spektrlari 80 ish chastotasi bilan Tesla-B-487 qurilmasida GMDSga nisbatan o'lchandi. $CC1_4$ eritmasida 80MHz.

Asosiy moddalarning sintezi. 1-alkoksi-4-pentin-2-tinlarning sintezi Umumiy usul. 7g litiy metall va 1,5 l suyuq ammiakdan olingan litiy asetilenidga 100 ml efirda eritilgan 0,8 mol yangi distillangan I-alkoksi--2,3-epoksipropan 2 soat davomida aralashtirib qo‘shiladi. Aralash asetilenning

past oqimida qo'shimcha 6 soat davomida aralashtiriladi. Reaksiya massasi ammiakning qo'shimcha bug'lanishi uchun qoldiriladi.

Asetilen alkoksi spirt alkogolli suspenziyasiga 200 ml efir qo‘shing va ammoniy xloridning to‘yingan eritmasi (250 ml) bilan 0°C da parchalanadi. 45 daqiqa aralashtirgandan so'ng, efir qatlami ajratiladi va suvli qatlam efir (2x 100 ml) bilan chiqariladi. Efir eritmasi magniy sulfat bilan quritiladi. Erituvchi distillangandan keyin reaksiya mahsuloti vakuumda fraksiyalanadi. Maqsadli mahsulotlarning identifikatori B tizimidagi TLC tomonidan nazorat qilingan.

1-etoksi-4-pentin-2-ol sintezi:

1,5 litr suyuq ammiak tomizuvchi voronka, gaz chiqarish trubkasi va mexanik aralashtirgich bilan jihozlangan uch bo'yinli kolbaga solingan.

Kuchli aralashtirish bilan tozalangan asetilen gaz chiqarish trubkasidan 2 soat davomida o'tkazildi. Aralash 2 soat davomida asetilenning past oqimida aralashtiriladi va 1 soat davomida 7 g mayda tug'ralgan lityum metall qo'shiladi va yana 30 daqiqa aralashtiriladi. Keyin 2 soat davomida aralashtirib, 100 ml efirda eritilgan 81,6g (0,8 mol) yangi distillangan 1-etoksi-2,3-epoksipropan qo'shildi.Aralashma yana 6 soat davomida past oqimda aralashtiriladi. asetilendan. Reaksiya massasi ammiak to'liq bug'lanib ketguncha qoldirildi. 200 ml efir asetilen etoksi spirt spirti suspenziyasiga qo'shildi va ammoniy xloridning to'yingan eritmasi (250 ml) bilan 0°C da parchalandi. 45 daqiqa aralashtirishdan keyin efir qatlami ajratildi va suvli qatlam efir (2x 200 ml) bilan ekstraksiya qilindi.

Efir ekstraktlari magniy sulfat bilan quritilgan. Erituvchi distillangandan so'ng, mahsulot vakuumda fraksiyalangan. 72°C / 10 mm.sim.ust. da qaynayotgan fraktsiya ajratildi. 86g (84%) miqdorida quyidagi konstantalar bilan: n^{20}_D- 1,4420; d^{20}_D - 0,9601; MR_D top. - 35.20; MR_D his. – 35,63.

Misol I. 6-metil-1-etoksigeptin-4-diol-2,6 sintezi.

12,8g (0,1 mol) 1-etoksipentin-4-ol-2 (XUL) va 5,8g (0,1 mol) aseton aralashmasi 50 ml quruq efirda 1,5 soat davomida. yana 9 soat davom etdi. Reaksiya massasi ammiak to'liq bug'lanib ketguncha qoldirildi. Olingan kompleks suv bilan parchalanib, efir bilan ekstraksiya qilingan. Efir ekstraktlari magniy sulfat bilan quritilgan. Erituvchi distillangandan so'ng, reaksiya mahsulotlari vakuumda fraktsiyalarga bo'lingan. 13,58g (73%) 6-metil-1-etoksi-4-geptindiol olindi. Mahsulotning identifikatori B tizimida YQX tomonidan tasdiqlangan.

Qaynash nuqtasi - 126-8/2 mm.sim.ust., topildi, %: C – 64,81; 64,93; H – 10,05; 9.99

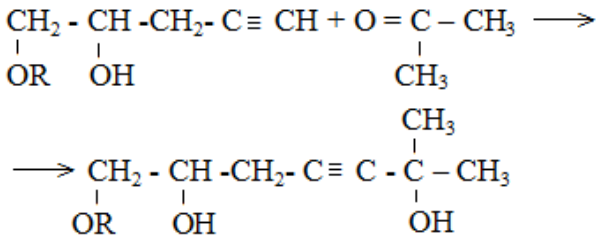
Hisoblangan, %: C – 64,5 H – 9,7

6-metil-1-etoksi-4-geptindiolning bo'linishi 5 g etoksiatsetilen glikol 0,5 g kaliy ishtirokida Favorskiy kolbasida past qoldiq bosim ostida qizdirildi. Reaksiya mahsulotlari muz bilan sovutilgan qabul qilgichda to'plangan. Vakuumsiz fraksiyonel distillash paytida qaynash nuqtasi 54°C bo'lgan 0,6g aseton ajratildi. Qolgan qismi vakuum ostida tarqaldi. 1,2g 1-etoksi-4-pentin-2-ol Bp olingan. – 72/10 mm.sim.ust. n^{20}_D - 1,4420. Mahsulotlarning hosildorligi ahamiyatsiz.

Parchalanish mahsulotlarini identifikatsiya qilish IQ yutilish spektrlari yordamida amalga oshirildi.

Olingan natijalar va ularning tahlili. Asetilen tritertiar triollari va ularning mono-, di- va triefirlarini sintez qilish va o‘rganish bo‘yicha ko‘plab ishlar olib borilishiga qaramay, bu sinf birikmalarining yangi vakillariga qiziqish susaymayapti.Ushbu ishlar davomida biz birlamchi ikkilamchi uchlamchi triollarning monoefirlarini olish imkoniyati o‘rganib chiqdik, chunki bunday birikmalar adabiyotda juda kam ta'riflanadi va nazariy va amaliy nuqtai nazardan ma'lum qiziqish uyg'otadi.

1-alkoksi-4-pentin-2-ollarni aseton bilan kondensatsiya qilish orqali biz birlamchi-ikkinchi-uchchi darajali triollarning monoefirlarini oldik.



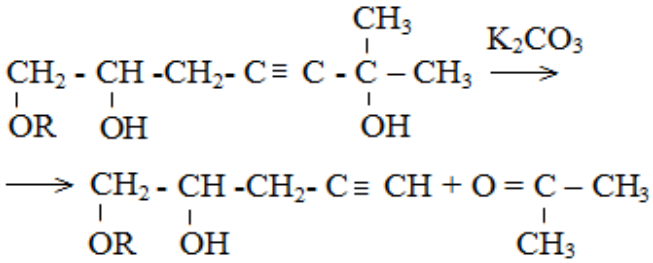
Bu yerda: R –C_2H_5, nC_3H_7, C_4H_9, C_6H_{13}, C_7H_{15}, $C_6H_5CH_2$.

Reaksiya suyuq ammiakda kaliy gidroksid kukuni ishtirokida -35 - 40 °C haroratda olib borildi. Alkil radikalining ko'payishi yakuniy mahsulot unumini pasayishiga olib keldi.

Hech qanday qo'shimcha mahsulotlar kuzatilmaydi. Bu ishqoriy muhitda boshlang'ich 1-alkoksi-4-pentin-2-ollarning etarli darajada barqarorligini ko'rsatadi. Mahsulotning eng yuqori rentabelligi asetilen glikol: KOH: aseton = 1: 4: 2 molyar nisbatida olingan. Natijada, bu usul bilan oltita asetilen triol monoefiri olingan.

Asetilen spirtlari, glikollar va triollarning xarakterli xususiyati (asetilen o'z ichiga olgan birikmalarni ketonlar bilan kondensatsiya qilish natijasida olinadi) ishqoriy moddalar ishtirokida qizdirilganda boshlang'ich mahsulotlarga parchalanish qobiliyatidir [6], bu usullardan biri hisoblanadi. tuzilishini isbotlash uchun. Shuning uchun biz 6-metil-1-alkoksi-4-geptin-2,6-diollarni teskari Favorskiy reaksiyasi sharoitida ishqoriy vosita sifatida kaliydan foydalangan holda o'rganishga qaror qildik.

Shu maqsadda biz olgan birikmalar (1-V1) ozgina qoldiq bosim ostida oz miqdorda kaliy borligida qizdirildi.



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

Ajralish mahsulotlarining tuzilishi IQ spektrlari va ularning ma'lum birikmalarning IQ spektrlarida qoplanishidan aniqlandi.

Bundan tashqari, olingan birikmalarning tuzilishi elementar tahlil va IQ yutilish spektrlarini qayd etish bilan tasdiqlangan. Asetilen triollari monoefirlarining IQ spektrlarida quyidagi chastota diapazonida yutilish zonalari mavjud: 3350-3400 sm^{-1} OH guruhlarning cho'zilgan tebranishlari; 2220 sm^{-1} C≡C bog'lanishlarining cho'zilgan tebranishlari; 1110 sm^{-1} C-O-C ulanishining tebranishlari.

Mahsulotlarning tozaligi silikagelda yupqa qatlamli xromatografiya orqali tekshirildi.

Olingan moddalarning (1-V1) fizik-kimyoviy konstantalari 1 jadvalda keltirilgan.

1 Jadval

Xosil qilingan birikmalarning fizik-kimyoviy xossalari

№ birikma	Birikma	Chiqish, %	T.qay. °C(mm. sim.st.)	topildi,%		formula	hisoblandi,%	
				C	H		C	H
1	2-metil-7-etoksi-3-geptin-2,6-diol	73	126-8/2	64.81	10.05	$C_{10}H_{18}O_3$	64.5	9.7

11	2-metil-7-propoksi-3-geptin-2,6-diol	67	130-2/2	65.80	9.80	$C_{11}H_{20}O_3$	66.00	10.00
111	2-metil-7-butoksi-3-geptin-2,6-diol	56	136-8/2	67.20	10.55	$C_{12}H_{22}O_3$	67.30	10.30
1V	2-metil-7-geksoksi-3-geptin-2,6-diol	54	157-8/2	69.59	11.05	$C_{14}H_{26}O_3$	69.40	10.80
V	2-metil-7-geptoksi-3-geptin-2,6-diol	51	164-5/2	69.91	11.23	$C_{15}H_{28}O_3$	70.3	10.90
V1	2-metil-7-benzoksi-3-geptin-2,6-diol	46	180-2/2	72.28	8.25	$C_{15}H_{18}O_3$	72.58	8.06

Xulosa. 1-alkoksi-4-pentin-2-ollarning reaksion qobiliytini o'rganish maqsadida Favorskiy reaksiyasi sharoitida alkoksipentinollarga aseton qo'shilishi atsetilenning birlamchi-ikkilamchi-uchinchi darajali triollarning yangi monoefirlari hosil qilindi. Bu reaksiya uchun optimal sharoitlar topildi;

Adabiyotlar

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.

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

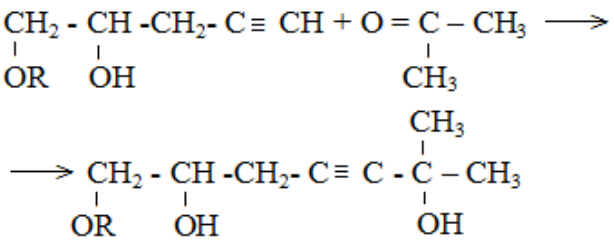
5 г этоксиацетиленгликоля в присутствии 0,5 г карбоната калия нагревали в колбе Фаворского при низком остаточном давлении. Продукты реакции собирали в охлаждаемый льдом приемник. Фракционной перегонкой без вакуума выделили 0,6 г ацетона с температурой кипения 54°С. Остаток диспергировали в вакууме. Было 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.



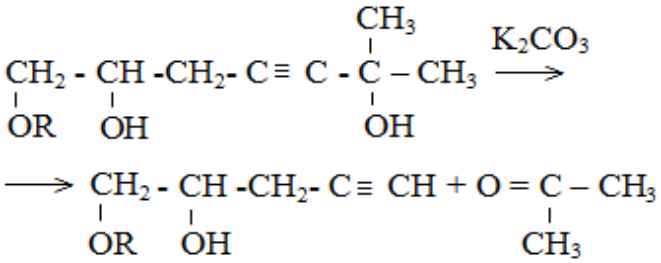
где: R –C_2H_5, nC_3H_7, C_4H_9, C_6H_{13}, C_7H_{15}, $C_6H_5CH_2$.

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.

Journal of Chemistry of Goods and Traditional Medicine

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

SYNTHESIS OF ACETYLENE TRIOLS

Allanazar Abdirazokov
Termiz Branch of Tashkent Medical Academy, Assistant Professor of the Department of Medical and Biological Chemistry, Candidate of Chemical Sciences

Zubayda E. Khaydarova
Termiz Branch of Tashkent Medical Academy, Assistant of the Department of Medical and Biological Chemistry

Shakhobidin Kh. Abdulloev
Andijan State University, Professor of the Department of Chemistry, Doctor of Chemical Sciences, Member of the Academy "TABOBAT" of Uzbekistan
https://orcid.org/0000-0002-6069-1785

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

Keywords:
alkoxyacetylene alcohol, ketones, isolated multiple bonds, simple monoesters of tritretic enin triols, Favorsky reaction

Abstract

The data of studies aimed at obtaining biologically active compounds of the acetylene series are presented. Methods have been developed for the production of simple monoesters of acetylene triols, which include: condensation under the conditions of the Favorsky reaction of 1-alkoxy-pentine-2-ols with acetone in liquid ammonia at a temperature of (-30 – -35) °C in the presence of powdered caustic potassium. In this way, 6 new representatives of simple monoesters of acetylene triols were synthesized. It was found that the highest yield of the final product corresponds to an essential radical with methyl and ethyl groups. With an increase in the length of the alkyl radical, the yield of the final products decreases. To prove the composition and structure of the synthesized compounds, the reaction of splitting them into initial products- 1-alkoxy-pentine-2-ols and acetone when heated in the presence of K_2CO_3 (Favorsky reverse reaction), IR spectral data and elemental analysis were used. The test data of synthesized compounds are presented.

How to Cite

Abdirazokov, A., Khaydarova, Z. E., & Abdulloev, S. K. SYNTHESIS OF ACETYLENE TRIOLS. Journal of Chemistry of Goods and Traditional Medicine, 3(4). https://doi.org/10.55475/jcgtm/vol3.iss4.2024.362

Pharmacological studies of acetylene triols' monoethers obtained up to this point show that they exhibit hypotensive, antispasmodic, and hypotensive properties. Some of them reduce blood pressure [1-6].

Reagents and Equipment Used. The purity of all substances was controlled using thin-layer chromatography on plates in the following systems:

A. Diethyl ether + heptane (2:1)

B. Ethanol + benzene (1:9)

C. Chloroform D. Benzene + chloroform (5:1)

Chromatograms were developed with iodine vapors. The IQ spectra of synthesized compounds were recorded on a device (UR-10, UR-20, thin layer 10-15 microns). NMR spectra were recorded at 80 MHz on a Tesla-B-487 device, with GMDS as the reference in a CC14 solution.

Synthesis of the Main Substances. Synthesis of 1-alkoxy-4-pentyn-2-tyn (General Method): 7g of lithium metal and 1.5 liters of liquid ammonia were added to 100 ml of ether, and 0.8 mol of freshly distilled 1-alkoxy-2,3-epoxypropane was introduced and stirred for 2 hours. The mixture was stirred for an additional 6 hours in a low flow of acetylene. The reaction mixture was left to evaporate the excess ammonia.

To the acetylene alkoxy alcohol suspension, 200 ml of ether and a saturated solution of ammonium chloride (250 ml) were added and decomposed at 0°C. After 45 minutes of stirring, the ether layer was separated, and the aqueous layer was extracted with ether (2x 100 ml). The ether solution was dried with magnesium sulfate. After distillation of the solvent, the reaction product was fractionated under vacuum. The target products were identified by TLC in system B.

Synthesis of 1-ethoxy-4-pentyn-2-ol:

1.5 liters of liquid ammonia was placed in a three-necked flask equipped with a dropping funnel, gas outlet tube, and mechanical stirrer.

Acetylene was passed through with vigorous stirring for 2 hours. After stirring the mixture for 2 hours with low acetylene flow, 7g of finely cut lithium metal was added and stirred for another 30 minutes. Afterward, 100 ml of ether containing 81.6g (0.8 mol) of freshly distilled 1-ethoxy-2,3-epoxypropane was added, and the mixture was stirred for an additional 6 hours. The reaction mixture was left until ammonia evaporated completely. 200 ml of ether was added to the acetylene ethoxy alcohol suspension, and a saturated solution of ammonium chloride (250 ml) was decomposed at 0°C. After 45 minutes of stirring, the ether layer was separated and extracted with aqueous ether (2x 200 ml).

The ether extracts were dried with magnesium sulfate. After distillation of the solvent, the product was fractionated under vacuum. The boiling fraction at 72°C / 10 mm Hg was separated, yielding 86g (84%) with the following constants: n^{20}_D- 1.4420, d^{20}_D - 0.9601, MR_D found - 35.20, MR_D calc. – 35.63.

Example I. Synthesis of 6-methyl-1-ethoxyheptin-4-diol-2,6: 12.8g (0.1 mol) of 1-ethoxy-pentyn-4-ol-2 (XUL) and 5.8g (0.1 mol) of acetone were mixed in 50 ml of dry ether for 1.5 hours and then continued for another 9 hours. The reaction mixture was left until ammonia evaporated completely. The resulting complex was decomposed with water and extracted with ether. The ether extracts were dried with magnesium sulfate. After distillation of the solvent, the reaction products were fractionated under vacuum. 13.58g (73%) of 6-methyl-1-ethoxy-4-heptindiol was obtained. The product was identified by TLC in system B.

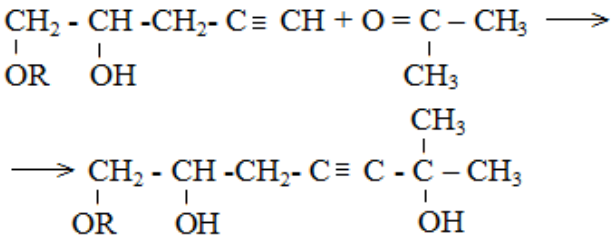
Boiling point: 126-8/2 mmHg, found: C – 64.81%, 64.93%; H – 10.05%, 9.99%. Calculated: C – 64.5%, H – 9.7%.

Decomposition of 6-methyl-1-ethoxy-4-heptindiol: 5g of ethoxyacetylene glycol and 0.5g of potassium were heated in a Favorskii flask under reduced pressure. The reaction products were collected in a receiver cooled with ice. During fractional distillation under vacuum, 0.6g of acetone with a boiling point of 54°C was separated. The remaining fraction was distilled under vacuum, yielding 1.2g of 1-ethoxy-4-pentyn-2-ol with a boiling point of 72/10 mm Hg, n^{20}_D - 1.4420. The yield of the product was insignificant.

The identification of decomposition products was carried out using IR absorption spectra.

Results and Their Analysis. Despite many studies on the synthesis and study of acetylene triols and their mono-, di-, and trie ethers, interest in new representatives of this compound class continues. During these works, we explored the possibility of obtaining monoethers of primary, secondary, and tertiary triols, as such compounds are rarely described in the literature and are of significant theoretical and practical interest.

By condensing 1-alkoxy-4-pentyn-2-ols with acetone, we obtained monoethers of primary-secondary-tertiary triols.



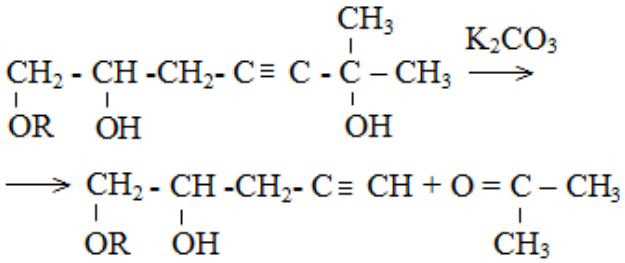
Here: R–C_2H_5, nC_3H_7, C_4H_9, C_6H_{13}, C_7H_{15}, $C_6H_5CH_2$.

The reaction was conducted at -35 to -40°C in liquid ammonia in the presence of potassium hydroxide powder. The increase in alkyl radical resulted in a decrease in the yield of the final product.

No additional products were observed. This shows the sufficient stability of the starting 1-alkoxy-4-pentyn-2-ols in an alkaline environment. The highest yield of the product was achieved with acetylene glycol: KOH: acetone in a 1:4:2 molar ratio. As a result, six acetylene triol monoethers were obtained.

A characteristic feature of acetylene alcohols, glycols, and triols (obtained by condensing acetylene-containing compounds with ketones) is their ability to decompose back into starting products [6], when heated in the presence of alkaline substances. This is one of the methods for proving the structure. Therefore, we decided to study the 6-methyl-1-alkoxy-4-heptin-2,6-diols under the reverse Favorskii reaction conditions using potassium as the alkaline agent.

For this purpose, the obtained compounds (1-V1) were heated under reduced pressure in the presence of small amounts of potassium.



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

The structure of the separation products was determined by IR spectra and their correlation with the IR spectra of known compounds.

Furthermore, the structure of the obtained compounds was confirmed by elementary analysis and the recording of their IR absorption spectra. The IR spectra of acetylene triol monoethers showed absorption zones in the following frequency range: 3350-3400 cm^{-1} (stretching vibrations of OH groups), 2220 cm^{-1} (stretching vibrations of C≡C bonds), and 1110 cm^{-1} (stretching vibrations of C-O-C bonds).

The purity of the products was checked using thin-layer chromatography on silica gel.

The physical-chemical constants of the obtained compounds (1-V1) are provided in Table 1.

Table 1

Physicochemical properties of the obtained compounds

№ birikma	Compound	Exit, %	T.boil. °C(mm Hg)	found,%		formula	counted,%	
				C	H		C	H

1	2-methyl-7-etoxy-3-heptine-2,6-diol	73	126-8/2	64.81	10.05	$C_{10}H_{18}O_3$	64.5	9.7
11	2-methyl-7-propoxy-3-heptine-2,6-diol	67	130-2/2	65.80	9.80	$C_{11}H_{20}O_3$	66.00	10.00
111	2-methyl-7-butoxy-3-heptine-2,6-diol	56	136-8/2	67.20	10.55	$C_{12}H_{22}O_3$	67.30	10.30
1V	2-methyl-7-hexoxy-3-heptine-2,6-diol	54	157-8/2	69.59	11.05	$C_{14}H_{26}O_3$	69.40	10.80
V	2-methyl-7-heptoxy-3-heptine-2,6-diol	51	164-5/2	69.91	11.23	$C_{15}H_{28}O_3$	70.3	10.90
V1	2-methyl-7-benzoxy-3-heptine-2,6-diol	46	180-2/2	72.28	8.25	$C_{15}H_{18}O_3$	72.58	8.06

Conclusion. To study the reactivity of 1-alkoxy-4-pentyn-2-ols, the addition of acetone to alkoxypentynols under Favorskii reaction conditions led to the formation of new monoethers of primary, secondary, and tertiary acetylene triols. Optimal conditions for this reaction were determined.

References:

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.