



## СИНТЕЗ ПРОП-2-ИНОКСИБЕНЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В ПРИСУТСТВИИ ПРОПАРГИЛА БРОМИДА

**Ахтамов Д.Т.** – Навоийский государственный горно-технологический университет, доц. кафедры «Химическая технология», e-mail: dilshod.axtamov.@89mail.ru, р. Узбекистан.

**Аннотация.** Различно замещенным производным фенола и анилина дали возможность взаимодействовать с пропаргилбромидом в присутствии соли  $K_2CO_3$  и ацетона в качестве растворителя. Производные фенола дали хорошие выходы по сравнению с производными анилина. Поскольку апротонные полярные растворители благоприятствуют реакциям типа  $S_N2$ , ацетон обеспечивает лучшую сольватацию для реакций.

**Ключевые слова:** пропаргилбромид, катализатор, температура, ацетон, анилин, растворитель, концентрация, диметилформаид, диметилсульфоксид, ЯМР, ИК-спектроскопия.

## SYNTHESIS OF PROP-2-INOXIBENZENE AND ITS DERIVATIVES IN THE PRESENCE OF PROPARGIL BROMIDE

**Akhtamov D.T.** - Navoi State Mining and Technological University, Associate Professor of the Department of Chemical Technology, e-mail: dilshod.axtamov.@89mail.ru, Uzbekistan.

**Abstract.** Variously substituted phenol and aniline derivatives were allowed to react with propargyl bromide in the presence of  $K_2CO_3$  base and acetone as solvent. The phenol derivatives gave good yields compared to the aniline derivatives. Since aprotic polar solvents favor  $S_N2$ -type reactions, acetone provides better solvation for reactions.  $K_2CO_3$  has proven useful for synthesis.

**Keywords:** propargyl bromide, catalyst, temperature, acetone, aniline, solvent, concentration, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, NMR, IR spectroscopy.

## ПРОПАРГИЛ БРОМИД ИШТИРОКИДА ПРОП-2-ИНОКСИБЕНЗОЛ ВА УНИНГ ҲОСИЛАЛАРИНИ СИНТЕЗ ҚИЛИШ

**Axamov D.T.** - Navoiy davlat kon-texnologiya universiteti, “Kimyoviy texnologiya” kafedrasida dotsenti, e-mail: dilshod.axtamov.@89mail.ru, O‘zbekiston.

**Annotatsiya.** Turli xil fenol va anilin hosilalari bilan propargil bromid ishtirokida tajribalar olib borildi. Reaksiya jarayonida katalizator  $K_2CO_3$ , erituvchi sifatida aseton ishlatildi. Fenol birikmalari, anilin birikmalariga nisbatan yaxshi natija berdi. Aprotik qutbli erituvchilar  $S_N2$  tipidagi reaksiyalarda ko‘pincha



qo'llanilganligi sababli, aseton erituvchisi yordamida olib borilgan reaksiyalarda mahsulotlar unumi yuqori chiqqanligi aniqlandi.

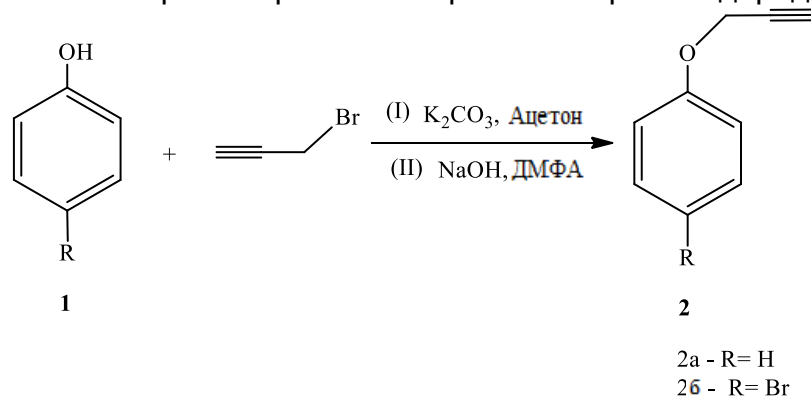
**Kalit so'zlar:** propargil bromid, katalizator, harorat, aseton, anilin, erituvchi, konsentratsiya, dimetilformamid, dimetil sulfoksid, YaMR, IQ-spektroskopiya.

**Введение.** Пропаргилбромид находит применение в качестве алкилирующего агента для введения пропаргильной группы в молекулы различных соединений, в синтезе Гриньяра и т.д. Он служит важным исходным материалом для производства различных биологически активных веществ, ингибиторов коррозии металлов и средств защиты растений [1].

Известен способ получения пропаргилбромида из пропаргилового спирта и трибромида фосфора в присутствии пиридина. В присутствии полученного пропаргилбромида можно проводить синтез проп-2-инооксибензолных соединений. Проп-2-иноксибензол является важным соединением с широким спектром синтетических применений [2]. Синтетические методы органической химии показывают, что алкиновые группы являются наиболее реакционноспособными, т.е. образующееся соединение важно для получения различных сложных органических продуктов. Структура проп-2-иноксибензола, в основном, обнаруживается в соединениях, имеющих медицинское значение, особенно имеющих противомикробное значение. Основная цель настоящей работы синтез производных проп-2-иноксибензола с использованием известных методик [3–6], и определение оптимальных критериев протекания реакции - выбор растворителя, концентрации оснований, установки и условий синтеза.

#### Экспериментальная часть. Синтез фенилпропаргилового эфира.

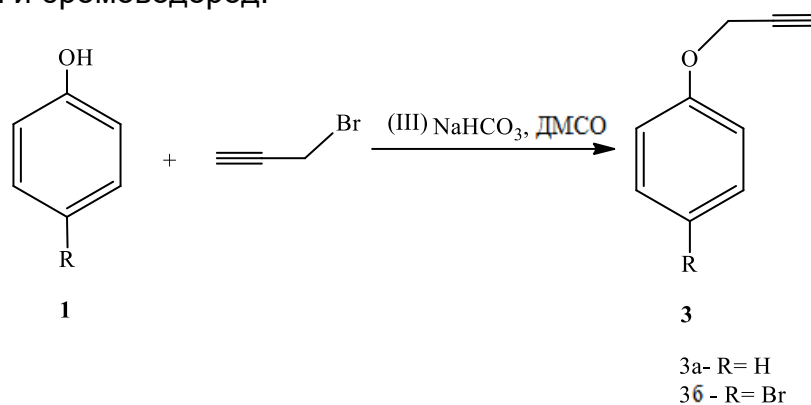
**(I)-метод:** 0,01 моль (0,94 г) фенола добавляли к 0,013 моль (1 мл) пропаргилабромида и 0,02 моль (2,76 г)  $K_2CO_3$  в ацетоне (15 мл). Реакцию проводили при 80 °С в течение 5 часов, и полученные результаты проверяли с помощью тонкослойной хроматографии. По завершении реакцию смесь охлаждали до комнатной температуры и растворитель удаляли при низком давлении. Остаток растворяли в дистиллированной воде и для экстракции использовали смесь 60 мл гексана и 40 мл этилацетата. Органический слой отделяли и сушили безводным сульфатом магния. Растворитель удаляли при низком давлении с получением желаемого продукта. Полученные продукты представляли собой бесцветную жидкость проп-2-иноксибензол (2a) 1,17 г (выход 89%), 4-бром-проп-2-иноксибензол (2б) светло-желтую жидкость 1,92 г (выход 91%). Побочный продукты образуются 11% 2-пропаргилфенола и 9% 4-бром-2-проп-2-инилфенола и бромоводород.



**(II)-метод:** 0,02 моль (1,88 г) фенола и 0,035 моль (1,4 г) NaOH смешивали в 10 мл чистого ДМФА при комнатной температуре в течение примерно 1 часа. Постепенно добавляли к смеси 0,053 моль (4 мл) пропаргилбромида в течение примерно 15 минут. Реакционную смесь нагревали при 45 °С в атмосфере азота в течение 8 часов. Окончание реакции контролировали с помощью ТСХ, и время реакции варьировалось

в зависимости от состояния продукта. По завершении реакции растворитель удалили при низком давлении. Остаток растворили в воде, органический слой разделили на две части. Избыток воды удалили, добавляя  $MgSO_4$ . Растворитель удалили при низком давлении. Полученные продукты представляли собой бесцветный или светло-желтый проп-2-иноксибензол (2a) 2,16 г (выход 82%), 4-бром-проп-2-иноксибензол (2b) 3,67 г (выход 87%).

**(III)-метод:** к раствору фенола 0,02 моль (1,88 г), в диметилсульфоксиде (20 мл) добавили  $NaHCO_3$  0,022 моль (1,84 г), перемешивали в течение 30 минут при комнатной температуре. К реакционной смеси добавили пропаргилбромид 0,022 моль (2 мл) в диметилсульфоксиде (5 мл) и перемешивали реакционную смесь в течение 6 часов при температуре 50 °С. Смесь разбавили холодной водой (50 мл) и экстрагировали гексаном (три раза по 10 мл). Органическую фракцию промывали водным раствором  $NaHCO_3$  (2 г на 20 мл воды), сушили  $Na_2SO_4$ , растворитель удаляли на ротаторном испарителе, остаток сушили в вакууме до постоянной массы. Получали 2,4 г (выход 73%) чистого проп-2-иноксибензола (3a) и 3,3 г (выход 78%) 4-бром-проп-2-иноксибензола (3б) в виде бесцветных или светло-желтых жидкостей. Побочные продукты представляют собой 27% 2-пропаргилфенол и 22% 4-бром-2-проп-2-инилфенол и бромоводород.



Мы кратко описали синтез проп-2-иноксибензола и 4-бром-проп-2-иноксибензола в присутствии пропаргилбромиды при различных условиях реакции. В приведенных условиях синтез названных соединений проводится впервые. Полученные продукты являются готовыми ингибиторами коррозии металлов. Мы выбрали оптимальные условия процесса относительно по температуры, растворителей, оснований и концентраций для синтеза соединений (2a-3б). Было обнаружено, что последовательное добавление различных оснований, солей и растворителей способствует хорошему количественному выходу (73-91%) синтезированных соединений.

#### **Физико-химический анализ синтезированного арилпропаргилового эфира.**

Температуру плавления определяли с использованием прибора для определения точки плавления Buchi B 540. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре JNM-ECZ400R (Jeol, Япония) при рабочей частоте 400 МГц для  $^1H$  в растворе  $CDCl_3$ . В качестве внутреннего стандарта в спектрах  $^1H$  ЯМР использовали TMS (0 м.д.). В спектрах ЯМР  $^{13}C$  в качестве внутреннего стандарта использовался химический сдвиг  $CDCl_3$  (77.16 м.д. относительно TMS). Химический сдвиг дан в м.д. и константа взаимодействия в Гц.

Для колоночной хроматографии использовали силикагель (70–230 меш) и силикагель (230–400 меш). Контроль синтеза осуществляли с помощью ТСХ с использованием карт Merck Silicagel 60PF254. Соединения визуализировали УФ-лампой (254, 365).

Полученный продукт определяли с привлечением спектральных данных ЯМР. Полное отнесение спектров ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  было выполнено с использованием 1D- и



2D-ЯМР спектров (проп-2-иноксибензол) в случае 2a. В частности, спектры проп-2-иноксибензола (2a) подтверждают предложенную структуру. Сигналы протонов H-8 и H-8', генерируемые при 4.616 и 4.609 м.д., связаны с метиленовым углеродом (C-8) при 55.801 м.д. Кроме того, связь между сигналами протонов H-2 и H-6 в спектре проп-2-иноксибензола при 6.898–6.920 м.д. и сигналами протонов H-3 и H-5 при 7.164–7.254 м.д. подтверждает предложенную структуру. Другие корреляции также согласуются со структурой проп-2-иноксибензола.

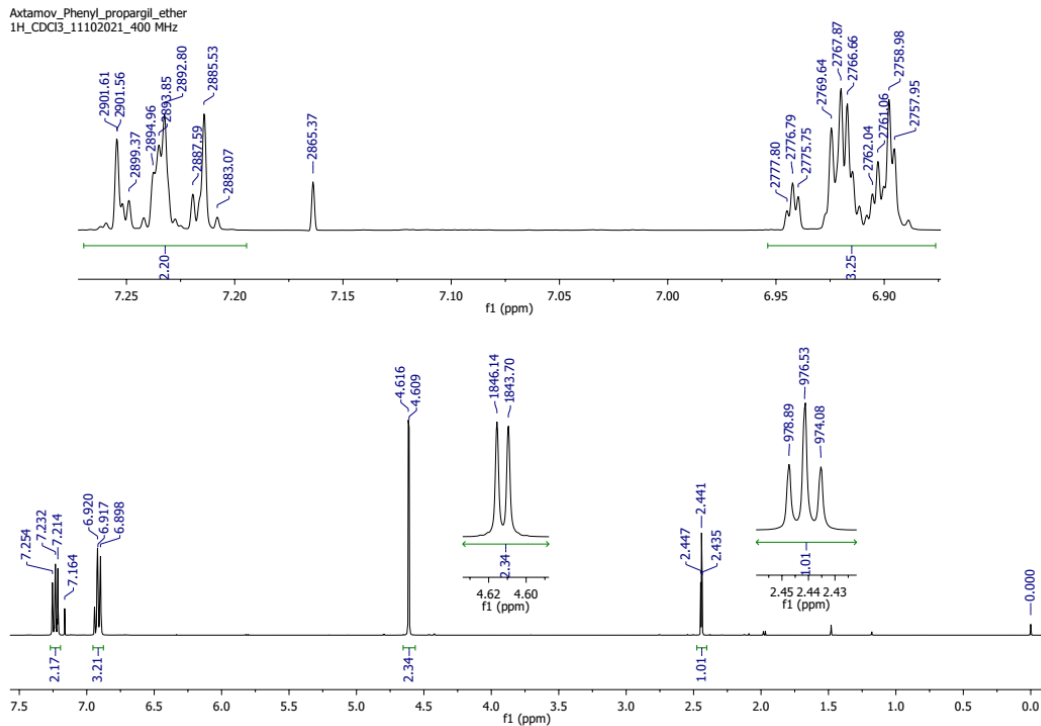


Рис.1. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР синтезированного проп-2-иноксибензола.

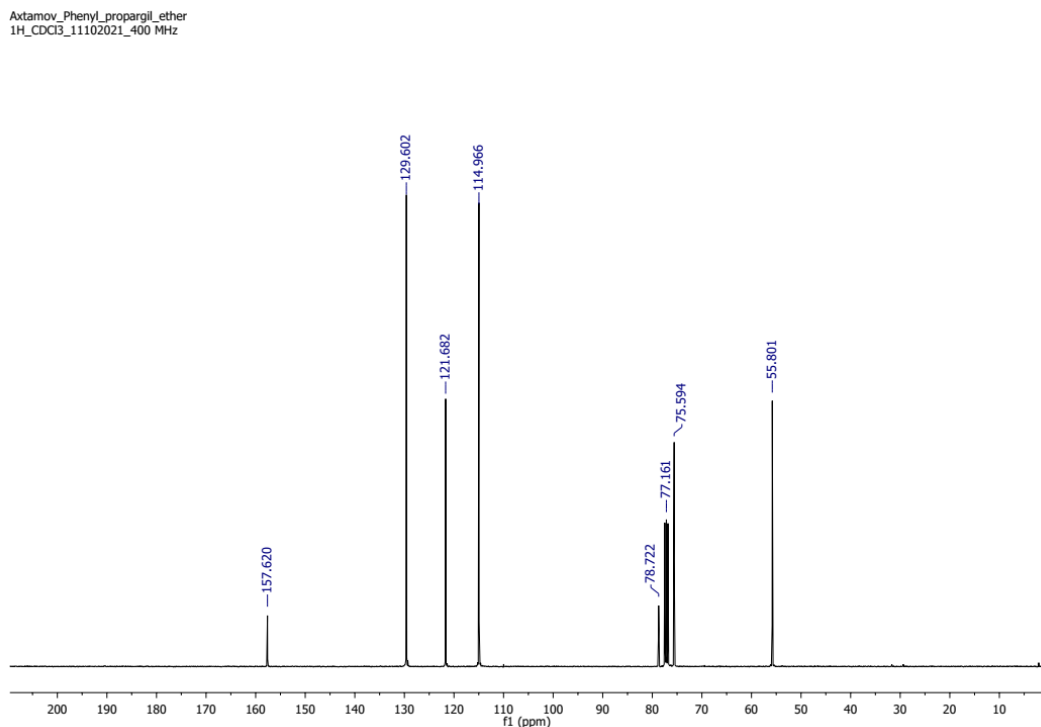


Рис.2. Спектр <sup>13</sup>C ЯМР синтезированного проп-2-иноксибензола.

Ниже приводится общая сокращенная форма спектра ЯМР продукта.



### **Спектр ЯМР проп-2-иноксибензола (2a)**

Бесцветная жидкость, М.р. 28 °С, 89% Yield, <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=6.89-6.92 (d, J=2.4 Hz, 1H-Ar), 7.16 (п, 1H-Ar), 7.21-7.25 (d, J=8.7 Hz, 1H-Ar), 4,61 (d, J=2.4 Hz, 2H-CH<sub>2</sub>), 2.44 (t, 1H-acetylene). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>+CD<sub>3</sub>OD): δ= 157.6, 129.6, 121.6, 114.9, 75.5, 55.8.

**Заклучение.** Нами изучен синтез проп-2-иноксибензола и его галогенированных соединений, эффективных для получения ингибиторов коррозии металлов.

Использование нескольких методов помогло сравнить условия реакции и выбрать наилучший из них.

Нами показано, что синтез проп-2-иноксибензола и его производных следует проводить в присутствии карбоната калия, который обеспечивает вывод из зоны реакции бромистого водорода. В качестве растворителя следует использовать растворитель апротонного полярного типа – ацетон, способствующий протеканию реакций S<sub>N</sub>2-типа.

### **Список использованных литературы:**

1. Юсупов Д., Кадыров Х. И., Нигмонходжаев Н. А., Керемьяцкая Л. В. “Синтез и исследование свойств новых ингибиторов коррозии”. // Узбек. Журн. нефти и газа, 2006, №1, 40-42-с.

2. “Process for producing propargyl bromide” Inventors: Christopher L. Mero, State College, PA (US); Hassan Y. Elnager, Baton Rouge, LA (US); Robert C. Herndon, Jr., Baton Rouge, LA (US). Date of Patent: US 2004/0044259 A1 Mar. 4, 2004

3. Pal M, Parasuraman K, Yeleswarapu KR (2003) “Palladium-catalyzed cleavage of O/N-Propargyl protecting groups in aqueous media under a copper-free condition”. Organic Letters 5: 349–352.

4. Samai S, Nadi GN, Singh MS (2010) “An efficient and facile one pot synthesis of propargylamines by three-component coupling of aldehydes, amines and alkynes via C-H activation catalyzed by NiCl<sub>2</sub>”. Tetrahedron Letters 51: 5555–5558.

5. Сычева Е.С., Асылханов Ж.С., Сактаганов А.Е., Курманкулов Н.Б., Ержанов К.Б. Синтез и химические модификации 1,5-ди(проп-2-инокси) нафталина // Материали за VI Международна научна практична конференция «Новини за модерна наука – 2010». София, 17-25.2010. «Бял ГРАД-БГ» ООД – Т. 19. – С. 11-14.

6. Хамраев К. Ш., Гуро В. П., Махсумов А. Г., Мухиддинов Б. Ф., Умрзаков А. Т. “Разработка ингибитора коррозии углеродистой стали на основе пропаргилового спирта” Материалы международной научно-технической конф “Горно-металлургический комплекс: достижения, проблемы и современные тенденции развития”, г.Навои, 2015 г., 19-21 ноября, 367-с. 6.