

**СИНТЕЗ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ****Соди́ков Мансур Каххарович**

ст. преп. кафедры Технология пищевых продуктов,  
Шахрисабзский филиал Ташкентского химико-технологического института,  
соискатель Национального университета Узбекистана,  
Узбекистан, Кашкадарьинская область, г. Шахрисабз  
E-mail: [somansur78@gmail.com](mailto:somansur78@gmail.com)

**Хужаназарова Сарви́гул Рустам кизи**

преп. кафедры Технология пищевых продуктов,  
Шахрисабзский филиал Ташкентского химико-технологического института,  
соискатель Национального университета Узбекистана,  
Узбекистан, Кашкадарьинская область, г. Шахрисабз  
E-mail: [sarvigulx@gmail.com](mailto:sarvigulx@gmail.com)

**Тургунов Эрхан**

д-р хим. наук, доцент кафедры Общая и нефтегазовая химия,  
Национальный университет Узбекистана,  
Узбекистан, г. Ташкент  
E-mail: [erxon1955@yandex.ru](mailto:erxon1955@yandex.ru)

**THE SYNTHESIS OF SIMPLE AND COMPOUND ETHERS OF ACETYLENIC ALCOHOLS****Mansur Sodikov**

Senior Lecturer of Food Technology Chair,  
Shahrisabz Branch, Tashkent Chemical-Engineering Institute,  
Degree-Seeking Student, the National University of Uzbekistan,  
Uzbekistan, Qashqadaryo Region, Shahrisabz

**Sarvigul Huzhanazarova**

Lecturer of Food Technology Chair,  
Shahrisabz Branch, Tashkent Chemical-Engineering Institute,  
Degree-Seeking Student, the National University of Uzbekistan,  
Uzbekistan, Qashqadaryo Region, Shahrisabz

**Erkhan Turgunov**

Doctor of Chemistry,  
Associate Professor of General and Oil and Gas Chemistry Chair,  
the National University of Uzbekistan,  
Uzbekistan, Tashkent

**АННОТАЦИЯ**

В данной работе изучен синтез различных эфиров ацетиленовых спиртов. Изучено влияние температуры, молярного соотношения активных веществ и присутствия катализаторов на выход и реакцию образования этих сложных эфиров. Изучено влияние природы ацетиленового спирта и бензоилхлорида на выход сложных эфиров. На основании полученных результатов было обнаружено, что гексен-4-ин-1-ол-3 более активен, чем 3-метилпентин-1-ол-3 в реакции образования эфиров ацетиленовых спиртов. Выходы эфиров ацетиленовых спиртов, полученных реакцией с акрилонитрилом, хлористым бензилом и бензоилом-β-цианэтилового, бензилового и бензоилового эфиров, были несколько выше. Изучены физико-химические константы синтезированных эфиров ацетиленовых спиртов. Структура и состав полученных соединений подтверждены методами ИК-, ПМР-спектроскопии.

**ABSTRACT**

In this work, the synthesis of various esters of acetylenic alcohols has been studied. The effect of temperature, molar ratio of active substances and the presence of catalysts on the yield and reaction of the formation of these esters has been studied. The effect of the nature of acetylene alcohol and benzoyl chloride on the yield of esters has been studied. Based on the results obtained, it was found that hexene-4-yn-1-ol-3 is more active than 3-methylpentin-1-ol-3 in the reaction of formation of esters of acetylenic alcohols. The yields of acetylenic alcohol esters obtained by their reaction with acrylonitrile, benzyl and benzoyl chloride—β-cyanoethyl, benzyl, and benzoyl esters—were slightly higher. The physicochemical constants of the synthesized esters of acetylene alcohols have been studied. The structure and composition of the obtained compounds were confirmed by IR and PMR spectroscopy.

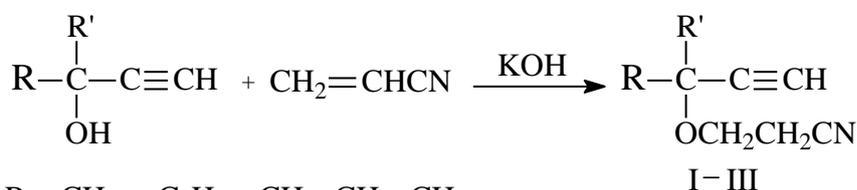
**Ключевые слова:** ацетилен, кротоновый альдегид, акрилонитрил, хлористый бензил, хлористый бензоил, пиридин, ацетиленовый спирт, цианэтилирование, эфиры ацетиленовых спиртов, β-цианэтиловый эфир.

**Keywords :** acetylene, croton aldehyde, acrylonitrile, benzyl chloride, benzoyl chloride, pyridine, acetylene alcohol, cyanethylation, ethers of acetylenic alcohols β-cyan ethylene ether.

Ацетиленовые спирты (АС) и многие их производные используются как биологически активные вещества в сельском хозяйстве, болеутоляющие и седативные средства в медицине, в органическом синтезе и в химической промышленности, ингибиторы химической и биохимической коррозии, высококачественные растворители в радиотехнике и в других областях [1- 6].

В данной работе изучены реакции ранее синтезированных ацетиленовых спиртов с акрилонитрилом, бензилхлоридом и бензоилхлоридом с получением простых и сложных эфиров. Прежде всего, использованные ацетиленовые спирты - 2-метилбутин-3-ол-2, 3-метилпентин-1-ол-3 и гексен-4-ин-1-

ол-3, необходимые для синтеза сложных эфиров, получены на основе методов [7-11]. Реакции этих спиртов с акрилонитрилом, хлористым бензилом и хлористым бензоилом привели к синтезу β-цианэтиловых эфиров, бензиловых и бензоиловых эфиров соответственно. В этом случае синтез 2-метилбутин-3-ол-2 и 3-метилпентин-1-ол-3 осуществлены реакцией диметилкетона и метилэтилкетона с ацетиленом, гексен-4-ин-1-ол-3 получен на основе промышленного отхода- кротоновой фракции, синтез β-цианэтиловых эфиров этих ацетиленовых спиртов осуществлен с помощью акрилонитрила в водном растворе в присутствии катализатора KOH. Реакции цианэтилирования спиртов протекали согласно схеме:

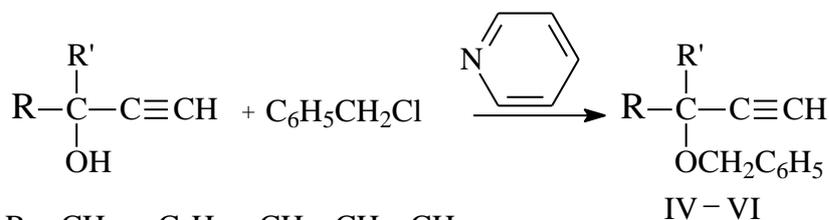


где, R= -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -CH=CH-CH<sub>3</sub>

R= -H, -CH<sub>3</sub>

Также реакцией синтезированных гексен-4-ин-1-ол-3, 2-метилбутин-3-ол-2 и 3-метилпентин-1-ол-3 с хлористым бензилом в растворе бензола в

присутствии пиридина в качестве катализатора были синтезированы их бензиловые эфиры:

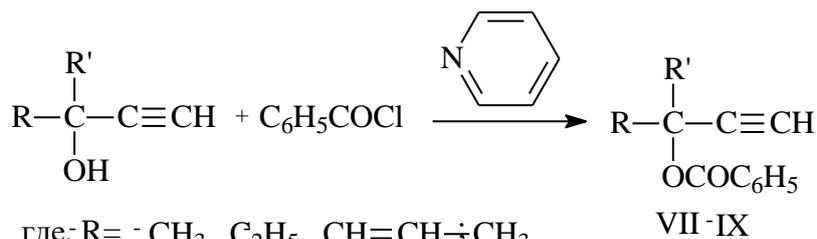


где, R= -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -CH=CH-CH<sub>3</sub>

R= -H, -CH<sub>3</sub>

Аналогичным образом, действием хлористого бензола на соответствующие ацетиленовые спирты в присутствии катализатора пиридина были

синтезированы бензоиловые эфиры с высокими выходами согласно схеме:



где; R= -CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> CH=CH-CH<sub>3</sub>

R'= H, -CH<sub>3</sub>

Изучено влияние количества реагентов на реакцию образования эфиров ацетиленовых спиртов. Ацетиленовый спирт и хлористый бензоил использовали в мольных соотношениях 5:1-1:5. Температура процесса выбрана равной 70<sup>0</sup>С, а продолжительность реакции составляла 5 часов. Полученные результаты представлены в таблице 1. Как показано в таблице, выход продукта увеличивался по мере изменения концентрации реагентов. Например, выход бензоиловых эфиров 3-метилпентин-1-ола-3 и гексен-4-ин-1-ол-3 составляли 75,3 и 81,0% при соотношении исходных веществ 5:1 и 76,5 и 85,0% при 1:5 соответственно. Изучено влияние молярных соотношений и продолжительности реакции на выход бензоилового эфира 3-метилпентин-1-ола-3. Согласно этому, когда мольное содержание 3-метилпентин-1-ол-3 и хлористого бензоила 1:1 и 1:5, выход продукта увеличивался от 32,0 до 58,5% в течение 3 часов реакции, а при продолжительности реакции 5 часов выход продукта изменился от 45,1 до 81,0%.

Изучено влияние природы ацетиленового спирта и хлористого бензоила на выход сложных эфиров ацетиленовых спиртов. Результаты показали, что выход бензоилового эфира 3-метилпентин-1-ола-3 выше, чем в случае эфира гексен-4-ин-1-ола-3.

Выходы β-цианэтиловых, бензиловых и бензоиловых эфиров ацетиленовых спиртов, полученных в результате указанных реакций составляли 70-85%. Некоторые их физико-химические константы (I-IX) представлены в таблице 2.

Структура и состав синтезированных эфиров ацетилена подтверждены физическо-химическими методами исследования, а также ИК- и ПМР-спектрами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры синтезированных простых и сложных эфиров ацетиленовых спиртов сняты на приборе Nicolet-450, IR Tracer-100. Для записи <sup>1</sup>H-ЯМР спектров применены растворители CD<sub>3</sub>OD, CDCl<sub>3</sub> при частотах 400 МГц на приборе Unity+400 (Varian). Внутренним стандартом служил ГМДС. Хромато-масс спектры сняты на спектрометре Agilent 6420 Triple Quad LC/MS.

В ИК-спектре синтезированных эфиров ярко проявляются поглощения С≡С и С-О эфирной связи в соответствующих областях и кроме этого отчетливо проявляются сдвиги в ПМР Н<sup>1</sup>, характерные для сложных и простых эфиров.

Таблица 1.

Влияние соотношения исходных веществ на выход простых эфиров АС (температура 70<sup>0</sup>С, продолжительность реакции 5 часов)

АС: C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCl	Выход бензоилового эфира 3-метилпентин-1-ола-3, %	Выход бензоилового эфира гексен-4-ин-1-ола-3, %
5:1	75.3	76.5
4:1	69.5	70.0
3:1	64.4	63.3
2:1	56.7	57.2
1:1	45.1	49.4
1:2	54.5	58.4
1:3	64.3	65.3
1:4	71.8	73.4
1:5	81.0	85.0

**Синтез 2-метилбут-3-ин-2-илоксипропаннитрила.** Водный раствор гидроксида калия добавляют в трехгорлую колбу с необходимым оборудованием и смешивают с 8,4 г (0,1 моль) 2-метилпентин-3-ола-2 и 5,3 г (0,1 моль) акрилонитрила. При этом реакционная смесь сильно нагревается,

так что сосуд охлаждается ледяной водой. Через 15-20 минут нагревание прекращается. Для завершения реакции реакционную смесь нагревают на водяной бане при 95–100<sup>0</sup>С в течение 4 часов при перемешивании.

Таблица 2.

Некоторые физико-химические константы эфиров ацетиленовых спиртов

№	Структурная формула эфиров	Название и брутто-формула	Выход, %	Т.кип./ <sup>0</sup> С мм рт.ст.	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>
I	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} \equiv \text{CH} \\   \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN} \end{array}$	2-метилбут-3-ин-2-илокси-пропаннитрил C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO	71	144-145/10	1.4420	1.1215

№	Структурная формула эфиров	Название и брутто-формула	Выход, %	Т.кип./°С мм рт.ст.	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
II	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \\   \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN} \end{array}$	3-метилпент-1-ин-3-илокси-пропаннитрил $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}$	73.4	156-157/10	1.4275	1.1290
III	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \\   \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN} \end{array}$	Гекс-4-ен-1-ин-3-илокси-пропаннитрил $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$	70	141/10	1.5230	1.0875
IV	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \\   \\ \text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	2-метилбут-3-ин-2-илокси-бензил $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$	68	151-153/10	1.3725	1.2750
V	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \\   \\ \text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	3-метилпент-1-ин-3-илокси-бензил $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$	69.5	165-166/10	1.3590	1.1855
VI	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \\   \\ \text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Гекс-4-ен-1-ин-3-илокси-бензил $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$	76	144/10	1.5245	1.0950
VII	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \\   \\ \text{OCOC}_6\text{H}_5 \end{array}$	2-метилбут-3-ин-2-илокси-бензоил $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$	81	145-147/10	1,3650	1,1745
VIII	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \\   \\ \text{OCOC}_6\text{H}_5 \end{array}$	3-метилпент-1-ин-3-илокси-бензоил $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$	83,2	148-150/10	1,4025	1,1795
IX	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \\   \\ \text{OCOC}_6\text{H}_5 \end{array}$	Гекс-4-ен-1-ин-3-илокси-бензоил $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$	85	147/10	1,5285	1,0985

Затем реакционную смесь оставляют при комнатной температуре на один день. На следующий день органическую часть отделяют, а водную часть трижды экстрагируют бензолом. Органическую часть и экстракт смешивают и сушат хлоридом кальция ( $\text{CaCl}_2$ ).

На следующий день растворитель и непрореагировавший акрилонитрил удаляют, а остаток выделяют фракционированием в вакууме. Полученный  $\beta$ -цианэтиловый эфир перегоняют при давлении 10 мм ртутного столбца. и температуре 144-145°C. Выход продукта 71,0% (97,98 грамм).

Результаты показывают, что показатель преломления и плотность полученного  $\beta$ -цианэтилового

эфира ацетиленового спирта составили  $n_D^{20} = 1,4420$  и  $d_4^{20} = 1,1215 \text{ г/см}^3$  соответственно.

Используя выше описанный метод, реакцией 9,8 грамма (1 моль) 3-метилпентин-1-ола-3 с 5,3 грамма (0,1 моль) акрилонитрила получают 11,16 грамма (73,4%) 3-метилпент-1-ин-3-илоксипропаннитрила. Некоторые константы полученного ацетиленового эфира:  $t_{\text{кип.}} = 156-157^\circ\text{C}$  при давлении 10 мм ртутного столбца,  $n_D^{20} = 1,4275$  и  $d_4^{20} = 1,1290 \text{ г/см}^3$ . Из 9,6 г (1 моль) гексен-4-ин-1-ола-3 и 5,3 г (0,1 моль) акрилонитрила был синтезирован гекс-4-ен-1-ин-3-илоксипропаннитрил в количестве 10,43 г (70%), который был выделен при температуре 141°C

при 10 мм ртутного столбца показатель преломления  $n_D^{20} = 1,5230$  и плотность  $d_4^{20} = 1,0875$  г/см<sup>3</sup>.

**Синтез 2-метилбут-3-ин-2-илоксибензила.** В трехгорлую колбу, оснащенную необходимым оборудованием и объемом 200 мл, вводят 10% водный раствор гидроксида калия, 50 мл бензола, 8,4 г (0,1 моль) 2-метилбутин-3-ола-2. Содержимое перемешивают и нагревают на водяной бане в течение 1 часа и к нему по каплям добавляют 12,15 г (0,1 моль) раствора хлористого бензила в 100 мл бензоле. Затем реакционную смесь оставляют при комнатной температуре на один день и на следующий день реакционную смесь нейтрализуют 10%-ным раствором серной кислоты, органическую часть отделяют с помощью делительной воронки, а водную часть экстрагируют трижды диэтиловым эфиром. Органическую часть и экстракт смешивают и сушат над карбонатом калия (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). На следующий день растворители эфир и бензол отгоняют, а остаток выделяют перегонкой в вакууме. Полученный эфир ацетиленового спирта выделяли при температуре 151-153°C и давлении 10 мм рт.ст. с выходом 68,0% (11,9 г).

Полученный ацетиленовый эфир имеет показатель преломления  $n_D^{20} = 1,3725$  и плотность  $d_4^{20} = 1,2750$  г/см<sup>3</sup>.

С помощью этого метода из 9,8 г (1 моль) 3-метилпентин-1-ола-3 и 12,65 г (0,1 моль) хлористого бензила получают 13,14 г (69,5%) 2-метилпент-3-ин-2-илоксибензила. Полученный бензиловый эфир ацетиленового спирта кипит при 165-166°C при давлении 10 мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1,3590$ ,  $d_4^{20} = 1,1855$  г/см<sup>3</sup>. Аналогично вышеописанному из 9,6 г (1 моль) гексен-4-ин-1-ола-3 и 12,15 г (0,1 моль) хлористого бензила синтезирован 14,14 г (76%) гексен-4-ен-1-ин-3-илоксибензил, который выделяют при 144°C и

давлении 10 мм ртутного столбца,  $n_D^{20} = 1,5245$  и  $d_4^{20} = 1,0950$  г/см<sup>3</sup>.

**Синтез 2-метилбут-3-ин-2-илоксибензоила.** В трехгорлую колбу, оснащенную необходимым оборудованием и объемом 200 мл, вводят 8,4 г (0,1 моль) 2-метилбутин-3-ола-2 в 100 мл бензола, добавляют (0,1 моль) 13,0 г хлористого бензоила и 9,5 г (0,12 моль) пиридина. Содержимое нагревают на водяной бане до температуры 50°C в течение 2 часа и реакционную смесь оставляют при комнатной температуре на два дня. Затем реакционную смесь нейтрализуют 10%-ным раствором серной кислоты, органическую часть отделяют с помощью делительной воронки, а водную часть экстрагируют трижды диэтиловым эфиром. Органическую часть и экстракт смешивают и сушат над карбонатом калия (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). На следующий день растворитель, эфир и бензол удаляют, а оставшуюся густую массу перегоняют при температуре 145-147°C при 10 мм ртутного столбца выделяют бензоиловый эфир с выходом 81,0% (15,23 г).

Полученный сложный эфир ацетиленового спирта имеет показатель преломления  $n_D^{20} = 1,3650$  и плотность  $d_4^{20} = 1,1745$  г/см<sup>3</sup>.

Этим методом реакцией 9,8 г (1 моль) 3-метилпентин-1-ола-3 и 14,8 г (0,1 моль) хлористого бензоила синтезировано 16,89 г (83,2%) 3-метилпент-1-ин-3-илоксибензоил с температурой кипения 148-150°C при давлении 10 мм ртутного столбца,  $n_D^{20} = 1,4025$  и  $d_4^{20} = 1,1795$  г/см<sup>3</sup>. Аналогично синтезирован гексен-4-ен-1-ин-3-илоксибензоил из 9,6 г (0,1 моль) гексен-4-ин-1-ола-3 и 14,0 г (0,1 моль) хлористого бензоила с выходом 17,0 г (85%), который выделяют при 147°C при 10 мм ртутного столбца с показателем преломления  $n_D^{20} = 1,5285$  и плотностью  $d_4^{20} = 1,0985$  г/см<sup>3</sup>.

#### Список литературы:

1. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Мойсейчук К.Л., Поткин В.И. Третичные ацетиленовые спирты на основе 1-октадецина // ЖОрХ, 2002, №38. – С. 1144-1149.
2. Поткин В.И., Дикусар Е.А., Козлов Н.Г. Третичные ацетиленовые спирты и диолы на основе фенилацетилена и 2-метил-3-бутин-2-ола // ЖОрХ, 2002, №9. – С. 1320-1322.
3. Ammal S. Ch., Yoshikai N., Inada Y., Nishibayashi Y., Nakamura E. Synergistic Dimetallic Effects in Propargylic Substitution Reaction Catalyzed by Thiolate-Bridged Diruthenium Complex // J. Am. Chem. Soc. - 2005. - V. 127, № 26. - P. 9428-9438.
4. Tyrrell E. Asymmetric Alkynylation. Reactions of Aldehydes Using a Zn(OTf)<sub>2</sub>-Chiral Ligand-Base System // Curr. Org. Chem. - 2009. - V. 13, № 15. - P. 1540-1552.
5. Тургунов Э. Синтез сложных эфиров арилацетиленовых спиртов. // Узб. хим. ж. - 2009. - № 5. - С. 31-33.
6. Содиков М.К., Тургунов Э., Шарипов Ш.Р., Кучкарова С.А., Аминодиены-полифункциональные мономеры. Материалы респ. конф. с международным участием «Зеленая химия в интересах устойчивого развития». Самарканд. – 2012. – С. 287.
7. Тургунов Э., Содиков М.К., Файзуллаева М.Ф., Сирлибаев Т.С., Рахматова С.Р. Новый способ синтеза этиновых соединений. // Хим. прир. соед. (специальный выпуск) - 1997. - С. 65-67.

8. С.Э. Нурманов, М.М. Кучкарова, М.К. Содиков, В.Г. Калядин, Т.С. Сирлибаев. Реакция винилирования диметилэтинилкарбинола. // Журн. УзХим. 2004. №4. С.18-23.
9. Тургунов Э., Сирлибаев Т.С., Зиядуллаев О.Э., Садиков М.К., Нурмонов С.Э. Синтез ацетиленовых спиртов методом разложения диазосоединений. // ЎзМУ хабарлари, -2009. -№3. -С.85-87.
10. Тургунов Э., Садиков М.К., Парманов А.Б., Шодиева Г. Синтез винилацетиленового спирта на основе кронового альдегида. Материалы респуб. конф. с международным участием «Зеленая химия в интересах устойчивого развития». Самарканд. – 2012. – С.284.
11. Patent RUz. Нурманов С.Э., Мавлоний М.Э., Зиядуллаев О.Э., Тургунов Э. Способ получения ацетиленовых спиртов. Пат. РУз IAP 20110321. Ташкент. – Официальный бюллетень. -2013. -№ 1(141). С. 20.