

УДК 547.379

РЕГИО- И СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ (E)-2-БРОМ-1-(ФЕНОКСИМЕТИЛ)ВИНИЛТЕЛЛАНОВ

© 2019 г. В. А. Потапов*, А. Г. Хабибулина, Л. А. Иванова, М. В. Мусалов,
А. И. Албанов, С. В. Амосова

Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского
Сибирского отделения Российской академии наук, ул. Фаворского 1, Иркутск, 664033 Россия
*e-mail: v_a_potapov@irioch.irk.ru

Поступило в Редакцию 27 мая 2019 г.

После доработки 27 мая 2019 г.

Принято к печати 31 мая 2019 г.

На основе реакции тетрабромида теллура с пропаргилфениловым эфиrom разработан регио- и стереоселективный метод синтеза трибром-[(E)-2-бром-1-(феноксиметил)винил]теллана. Реакция является первым примером присоединения TeBr_4 к пропаргиловым эфирам. Восстановлением продукта боргидриодом натрия получен бис[(E)-2-бром-1-(феноксиметил)винил]дителлан.

Ключевые слова: тетрабромид теллура, пропаргилфениловый эфир, телланы, дителланы

DOI: 10.1134/S0044460X19090221

Из теллурсодержащих электрофильных реагентов в органическом синтезе наиболее широко используются фенилтелланилгалогениды и тетрахлорид теллура [1, 2]. Тетрабромид теллура редко применяется для синтеза теллурорганических соединений, хотя показано, что 2-бромвинилтепланы могут быть использованы в стереоселективном синтезе алkenов на основе реакций кросс-сочетания с последовательным замещением атомов брома и теллура при двойной связи на органические группы с сохранением стереоконфигурации [3].

Известно лишь несколько работ, посвященных реакциям присоединения тетрабромида теллура к

тройной связи [4–9]. Реакции тетрабромида теллура с ацетиленом и диалкилацетиленами протекают как *анти*-присоединение [4–6], тогда как взаимодействие с фенилацетиленом приводит к продукту *син*-присоединения по правилу Марковникова [7, 8]. Присоединение тетрабромида теллура к 1-гептину приводит к продукту присоединения по правилу Марковникова в виде смеси (E)- и (Z)-изомеров с преобладанием последнего [9]. Реакция PhTeBr_3 с метилпропаргиловым эфиром протекает как *син*-присоединение с образованием продукта присоединения по правилу Марковникова [3]. Реакции тетрабромида теллура с пропаргиловыми эфирами в литературе не описаны. Целью настоящей работы является регио- и стереоселективный

Схема 1.

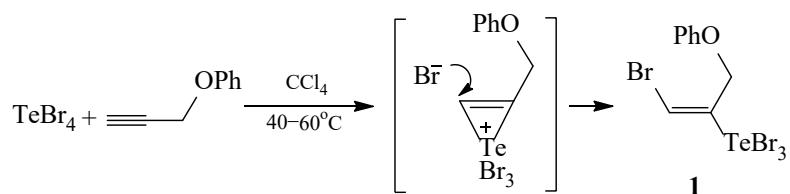
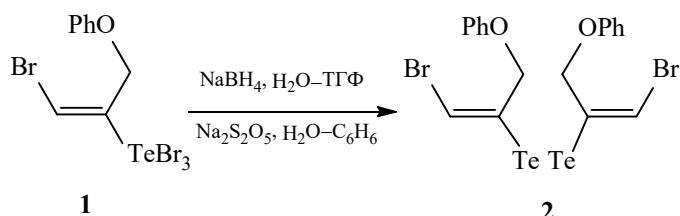


Схема 2.



синтез новых теллурорганических соединений на основе реакции тетрабромида теллура с пропаргилфениловым эфиrom.

Установлено, что реакция тетрабромида теллура с пропаргилфениловым эфиrom при нагревании до 40–60°C в CCl₄ протекает регио- и стереоселективно с образованием продукта *анти*-присоединения против правила Марковникова, трибром-[(*E*)-2-бром-1-(феноксиметил)винил]теллана **1** с выходом 80% (схема 1).

При кипячении в CCl₄, наряду с соединением **1**, образуется небольшое количество побочных продуктов. Чтобы предотвратить их образование, а также образование бис-аддукта, реакцию следует проводить в темноте в атмосфере аргона при избытке тетрабромида теллура и постепенном увеличении температуры от 40 до 60°C.

Несмотря на низкую растворимость тетрабромида теллура в CCl₄ по сравнению с ацетонитрилом или бензолом, реакция в CCl₄ в указанных условиях идет регио- и стереоселективно, тогда как в ацетонитриле или бензole в аналогичных условиях процесс сопровождается образованием побочных продуктов.

Образование продукта **1** *анти*-присоединения против правила Марковникова указывает на проекание реакции через промежуточные теллурениевые катионы с нуклеофильной атакой бромид-аниона по незамещенному атому углерода трехчленного цикла (схема 1). Образование теллурениевых соединений из ацетиленов и теллур-центрированных электрофилов описано в литературе [10].

Известно, что органилтрибромтелланы легко восстанавливаются до соответствующих дителланов RTeTeR, которые являются потенциальными прекурсорами как электрофильных RTeHlg, так и нуклеофильных RTeNa реагентов. В системе

Na₂S₂O₅–вода–бензол [7] теллан **1** восстанавливается до бис[*(E*)-2-бром-1-(феноксиметил)винил]дителлана **2** с выходом 83% (схема 2). Более высокий выход дителлана **2** (91%) достигнут при восстановлении соединения **1** боргидридом натрия в среде вода–ТГФ.

Строение соединений **1** и **2** доказано методом спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C и ¹²⁵Te, в том числе с использованием методик 2D COSY и 2D NOESY, масс-спектрометрии и подтверждено данными элементного анализа. Измерена константа спин-спинового взаимодействия интернального олефинового атома углерода с атомом теллура, значение которой (279 Гц) соответствует прямой КCCB (¹J_{CTe}) [4, 7, 8], что указывает на образование аддукта **1** против правила Марковникова. Константа ³J_{CH} атома углерода CH₂-группы с олефиновым протоном в фрагменте CH₂C=CHBr составляет ~9 Гц, что говорит о *транс*-расположении указанных атомов (для аналогичных 2-галогенинилтелланов *цик*-конфигурации ³J_{CH}~4 Гц [11]). Значение КCCB атома углерода метиленовой группы с атомом теллура (22 Гц) соответствует ²J_{CTe} [11]. Восстановление соединения **1** в дителлан **2** приводит к сильнопольному сдвигу сигнала атома теллура в спектрах ЯМР ¹²⁵Te от 1362 до 411 м. д. Эти значения соответствуют известным данным ЯМР ¹²⁵Te для трибром-(2-бромвинил)телланов и бис(2-бромвинил)дителланов [4].

Таким образом, описан первый пример присоединения тетрабромида теллура к пропаргиловым эфирам и найдены условия регио- и стереоселективного синтеза теллана **1**. Восстановлением теллана **1** получен дителлан **2**, потенциально являющийся прекурсором соответствующих электрофильных и нуклеофильных винилтелланильных реагентов, которые могут найти применение в синтезе новых теллурорганических соединений.

Трибром-[*(E*)-2-бром-1-(феноксиметил)винил]- λ^4 -теллан (1**).** К смеси 0.9 г (2 ммоль) тетрабромида теллура и 30 мл CCl_4 добавляли раствор 0.066 г (0.5 ммоль) пропаргилфенилового эфира в 2 мл CCl_4 . Смесь перемешивали в темноте в атмосфере аргона при 40–50°C в течение 12 ч, затем добавляли раствор 0.066 г (0.5 ммоль) пропаргилфенилового эфира в 2 мл CCl_4 . Полученную смесь перемешивали при 50–60°C в течение 20 ч в темноте в атмосфере аргона. Раствор декантировали с осадка, добавляли к осадку 30 мл CCl_4 и перемешивали смесь 2 ч при комнатной температуре, чтобы растворить часть оставшегося в осадке продукта. Избыток тетрабромида теллура отфильтровывали, фильтрат объединяли с декантированным раствором продукта, и отгоняли растворитель. Остаток сушили в вакууме. Выход 0.464 г (80%), желтоватое твердое вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 5.34 д (2Н, OCH_2 , $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Гц), 7.05–7.18 м (3Н, HC^p , HC^o), 7.34–7.41 м (2Н, HC^m), 7.54 т (1Н, $\text{BrCH} =$, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 67.8 д (OCH_2 , $^3J_{\text{CH}} = 9.0$, $^2J_{\text{CTe}} = 22.0$ Гц), 115.6 (C^o), 121.6 ($\text{BrCH} =$), 123.0 (C^p), 129.8 (C^m), 138.4 д ($\text{TeC} =$, $^1J_{\text{CTe}} = 279.0$ Гц), 156.9 (C^i). Спектр ЯМР ^{125}Te : δ_{Te} 1362.0 м. д. Найдено, %: С 18.93; Н 1.58; Br 54.89; Te 21.75. $\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_4\text{OTe}$. Вычислено, %: С 18.66; Н 1.39; Br 55.17; Te 22.03.

Бис[*(E*)-2-бром-1-(феноксиметил)винил]дитетлан (2**).** К охлажденному до 0–3°C на ледяной бане раствору 0.579 г (1 ммоль) теллана **1** в 15 мл тетрагидрофурана в атмосфере аргона добавляли по каплям охлажденный до 0–3°C раствор 0.114 г (3 ммоль) NaBH_4 в 5 мл воды. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при 0–3°C и 1 ч при комнатной температуре. Смесь разбавляли дегазированной водой (30 мл) и экстрагировали CCl_4 (3×10 мл). Экстракт сушили CaCl_2 , растворитель отгоняли, остаток сушили в вакууме. Выход 0.309 г (91%), темно-красное масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.90 д (2Н, OCH_2 , $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Гц), 6.92 т (1Н, $\text{BrCH} =$, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Гц), 7.06–7.22 м (3Н, HC^p , HC^o), 7.42–7.54 м (2Н, HC^m). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 70.9 д (OCH_2 , $^3J_{\text{CH}} = 9.0$ Гц), 111.5 ($\text{TeC} =$), 113.0 ($\text{BrCH} =$), 115.2 (C^o), 122.2 (C^p), 130.0 (C^m), 158.1 (C^i). Спектр ЯМР ^{125}Te : δ_{Te} 411.4 м. д. Массспектр, m/z : 684 [$M]^+$. Найдено, %: С 32.09; Н 2.54; Br 23.81; Te 37.29. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_2\text{Te}_2$. Вычислено, %: С 31.82; Н 2.37; Br 23.52; Te 37.57.

Спектры ЯМР сняты на приборе Bruker DPX-400 в CDCl_3 на рабочих частотах 400.1 (^1H , ГМДС), 100.6 (^{13}C , ГМДС) и 126.4 (^{125}Te , Me_2Te) МГц. Масс-спектр получен на приборе Shimadzu GCMS-QP5050A (70 эВ, прямой ввод).

Спектральные исследования проведены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Petragnani N., Stefani H.A. Tellurium in Organic Synthesis. London: Academic Press, 2007. 398 p. doi 10.1016/B978-0-08-045310-1.X5000-X
- Zeni G., Menezes P.H. Patai's Chemistry of Functional Groups. Organic Selenium and Tellurium Compounds / Ed. Z. Rappoport. Chichester: John Wiley and Sons, 2012. doi 10.1002/9780470682531.pat0569
- Huang X., Wang Y.-P. // Tetrahedron Lett. 1996. Vol. 37. N 41. P. 7417. doi 10.1016/0040-4039(96)01615-2
- Potapov V.A., Musalov M.V., Musalova M.V., Ruskakov Yu.Yu., Khabibulina A.G., Rusakova I.L., Amosova S.V. // J. Organomet. Chem. 2018. Vol. 867. P. 300. doi 10.1016/j.jorgancchem.2018.02.015
- Мусалова М.В., Потапов В.А., Мусалов М.В., Амосова С.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2012. С. 2340; Musalova M.V., Potapov V.A., Musalov M.V., Amosova S.V. // Russ. Chem. Bull. 2012. Vol. 61. P. 2363. doi 10.1007/s11172-012-0333-x
- Мусалова М.В., Потапов В.А., Мусалов М.В., Амосова С.В. // ЖОрХ. 2013. Т. 49. Вып. 9. С. 1413; Musalova M.V., Potapov V.A., Musalov M.V., Amosova S.V. // Russ. J. Org. Chem. 2013. Vol. 49. N 9. P. 1397. doi 10.1134/S1070428013090273
- Потапов В.А., Хабибулина А.Г., Мусалова М.В., Мусалов М.В., Албанов А.И., Амосова С.В. // ЖОрХ. 2013. Т. 83. Вып. 12. С. 2060; Potapov V.A., Khabibulina A.G., Musalova M.V., Musalov M.V., Albanov A.I., Amosova S.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. N 12. P. 2343. doi 10.1134/S1070363213120232
- Потапов В.А., Хабибулина А.Г., Мусалова М.В., Албанов А.И., Амосова С.В. // ЖОрХ. 2015. Т. 51. Вып. 12. С. 1836; Potapov V.A., Khabibulina A.G., Musalova M.V., Albanov A.I., Amosova S.V. // Russ. J. Org. Chem. 2015. Vol. 51. N 12. P. 1803. doi 10.1134/S1070428015120283

9. Stefani H.A., Petragnani N., Zukerman-Schpector J., Dornelles L., Silva D.O., Braga A.L. // *J. Organomet. Chem.* 1998. Vol. 562. N 2. P. 127. doi 10.1016/S0022-328X(98)00540-3
10. Poleschner H., Seppelt K. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. Vol. 47. N 34. P. 6461. doi 10.1002/anie.200801691
11. Мартинов А.В., Махаева Н.А., Ларина Л.И., Амосова С.Б. // ЖОрХ. 2015. Т. 51. Вып. 9. С. 1275; Martynov A.V., Makhaeva N.A., Larina L.I., Amosova S.V. // Russ. J. Org. Chem. 2015. Vol. 51. N 9. P. 1249. doi 10.1134/S1070428015090055

Regio- and Stereoselective Synthesis of (*E*)-2-Bromo-1-(phenoxyethyl)vinyltellanes

**V. A. Potapov*, A. G. Khabibulina, L. A. Ivanova, M. V. Musalov,
A. I. Albanov, and S. V. Amosova**

*A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia*
*e-mail: v_a_potapov@irioch.irk.ru

Received May 27, 2019; revised May 27, 2019; accepted May 31, 2019

Based on the reaction of tellurium tetrabromide with propargyl phenyl ether, a regio- and stereoselective method for the synthesis of tribromo-[(*E*)-2-bromo-1-(phenoxyethyl)vinyl]tellane was developed. The reaction is the first example of the addition of TeBr_4 to propargyl ethers. Bis[*(E*)-2-bromo-1-(phenoxyethyl)vinyl]ditellane was obtained by reducing the product with sodium borohydride.

Keywords: tellurium tetrabromide, propargyl phenyl ether