

УДК 547.314 + 547.38 + 547.36

РЕГИОСЕЛЕКТИВНОЕ АЛКООКСИИОДИРОВАНИЕ АЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ В СРЕДЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ С₃-СПИРТОВ

© 2020 г. Г. М. Талыбов^{а, *}, А. Р. Азизбейли^а, Э. Г. Мамедбейли^а,
Н. А. Ширинова^б, Н. М. Гулиева^б

^а Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана,
1025, Республика Азербайджан, г. Баку, пр. Ходжалы 30
*e-mail: ahmed_adna@rambler.ru

^б Университет Западный Каспий, кафедра естественных наук,
1001, Республика Азербайджан, г. Баку, ул. Истиглалият 27

Поступила в редакцию 30 октября 2019 г.
После доработки 13 января 2020 г.
Принята к публикации 20 января 2020 г.

Алкоксиодирование аллиловых эфиров в среде аллилового и пропаргилового спиртов в присутствии клиноптилолита (NaK)₄CaAl₆Si₃₀O₇₂ с участием кристаллического иода приводит к получению β-иодэфиров непредельных С₃-спиртов с высокими выходами.

Ключевые слова: алкоксиодирование, аллиловые эфиры, клиноптилолит.

DOI: 10.31857/S0514749220030222

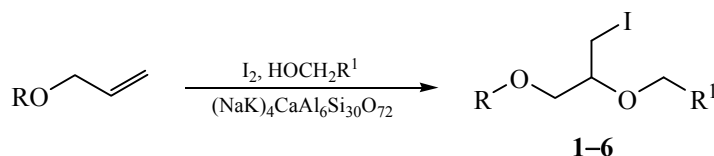
Интенсивное развитие простые галогенэфиры непредельных рядов связано с высокой реакционной способностью этих соединений, что делает их незаменимыми синтонами в процессе целенаправленного синтеза многих классов органических соединений. Непредельные галогенэфиры сыграли важную роль в разработке фармацевтических препаратов в последнее несколько десятилетий [1]. Они оказались удобными исходными соединениями при синтезе ряда перспективных для практического использования соединений [2].

Йод как микроэлемент, который является очень важным элементом для живого организма и имеет

особые значения для развития роста человека и животных [3]. Он является также важным компонентом вырабатываемых щитовидной железой [4].

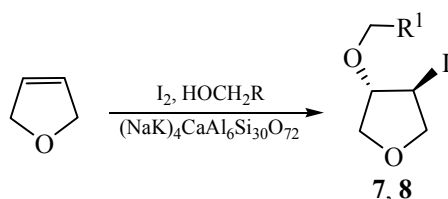
Одним из рациональных способов получения аллиловых β-иодэфиров являются алкоксиодирование алкенов непредельными С₃-спиртами и иодом в присутствии HgO [5]. Нами найдено, что замена последнего на клиноптилолит (NaK)₄CaAl₆Si₃₀O₇₂ способствует проведению процесса с участием более безопасного и неядовитого катализатора. В качестве замещенных алкенов использовались аллиловые эфиры, в результате алкоксигалогенирования которых получают с выходом до 80% иодэфиры **1–6** (схема 1).

Схема 1.



R = Et (**1, 4**), *n*-Bu (**2, 5**), PhCH₂ (**3, 6**); R¹ = CH=CH₂ (**1–3**), C≡CH (**4–6**).

Схема 2.



R = CH=CH₂ (7); C≡CH (8).

Следует отметить, что исследованные реакции протекают преимущественно региоселективно, согласно правилу Марковникова, о чем свидетельствуют данные спектров ЯМР синтезированных соединений. О региоселективном алкоксиодировании двойной связи аллиловых эфиров свидетельствует наличие сигналов метиленовых протонов при ~3.95 д.д (1H, *J* 12.5, 5.5 Гц), и ~4.09 д.д (1H, *J* 12.5, 5.5 Гц), в спектрах ЯМР ¹H продуктов реакции 1–6, а также присутствие в ИК спектрах полосы поглощения валентных колебаний связи C–I в области 545–560 см⁻¹.

Алкоксиодирование циклических аллиловых эфиров – 2,5-дигидрофурана протекают регио- и стереоселективно по двойной связи (схема 2). Об этом свидетельствуют также данные спектров ЯМР ¹H продуктов реакции 7, 8.

Синтезированные соединения представляют прозрачные жидкости темно-желтого цвета, хорошо растворимые в органических растворителях и не растворимы в воде, стабильные при хранении при комнатной температуре. Отсутствие нагревания и слабая кислотность среды позволяют избежать возможных побочных процессов, например, изомеризации пропаргиловой группы 4–6, 8 в алленовую систему.

Структура синтезированных β-галогенэфиров 1–8 подтверждена данными ЯМР ¹H, ¹³C и ИК спектроскопии, а также данными элементного анализа.

3-[(1-Этокси-3-иодoproпан-2-ил)окси]проп-1-ен (1). В охлажденную (–5,0°C) и интенсивно перемешиваемую смесь из 14 г (0,25 моль) аллилового спирта и 44.8 г (0,25 моль) этилаллилового эфира добавляли 2.6 г клиноптилолита (NaK)₄CaAl₆Si₃₀O₇₂, затем порциями (по 1 г) 31.5 г (0,12 моль) мелкоаэрированного кристаллического иода. Перемешивание продолжали при комнатной температуре еще 3–4 ч, затем смесь фильтровали, фильтрат промывали раствором Na₂S₂O₃ и экстрагиро-

вали эфиром. Экстракт сушили CaCl₂, эфир удаляли и получено 11.7 г (64%) вещества 1 с т.кип. 69–71°C (1 мм рт.ст.), *n*_D²⁰ 1.4403. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3078, 3018, 1641, 1336, 1260, 1108, 850, 546. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.24 т (3H, CH₃, *J* 7.2 Гц), 3.45 д.д (1H, CH₂, *J* 9.0, 16.2 Гц), 3.51 д.д (1H, CH₂, *J* 9.0, 16.2 Гц), 3.62 д.к (1H, H₂C, *J* 14.2, 7.2 Гц), 3.91 д.к (1H, H₂C, *J* 14.2, 7.2 Гц), 3.93 д.д (1H, CH₂, *J* 12.4, 5.5 Гц), 4.00 д.д (2H, CH₂O, ³*J* 5.7, ⁴*J* 1.5 Гц), 4.09 д.д (1H, CH₂, *J* 12.4, 5.5 Гц), 4.59 т (1H, CH₂, *J* 5.5 Гц), 5.17 д.д.т (1H, H₂C=, *J*^{винс} 10.4, ²*J* = ⁴*J* 1.6 Гц), 5.26 д.д.д (1H, H₂C=, *J*^{транс} 17.3, ²*J* = ⁴*J* 1.7 Гц), 5.89 д.д.т (1H, CH=, *J*^{винс} 10.4, ²*J* = ⁴*J* 1.6, *J*^{транс} 17.3 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 7.17, 15.32, 62.22, 64.45 72.36, 99.56, 117.67, 134.63. Найдено, %: C 35.51; H 5.74; I 47.11. C₈H₁₅IO₂. Вычислено, %: C 35.57; H 5.60; I 46.98.

1-[3-Иодо-2-(проп-2-ен-1-уилокси)пропокси]-бутан (2) получили аналогично из *n*-бутилаллилового эфира, аллилового спирта и кристаллического иода. Выход 69%, т.кип. 79–81°C (1 мм рт.ст.), *n*_D²⁰ 1.4492. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3075, 3016, 2970, 1642, 1365, 1336, 1265, 1121, 1095, 1050, 845, 541. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.94 т (3H, CH₃, *J* 6.9 Гц), 1.38–1.58 м [4H, (CH₂)₂], 3.43 д.д (1H, CH₂, *J* 9.1, 16.2 Гц), 3.52 д.д (1H, CH₂, *J* 9.1, 16.2 Гц), 3.65 д.т (1H, CH₂, *J* 6.3, 3.9 Гц), 3.85 д (1H, CH₂, *J* 3.9 Гц), 3.95 д.д (1H, CH₂, *J* 12.5, 5.5 Гц), 4.01 д.д (2H, CH₂O, ³*J* 5.7, ⁴*J* 1.5 Гц), 4.09 д.д (1H, CH₂, *J* 12.5, 5.4 Гц), 4.59 т (1H, CH, *J* 5.4 Гц), 5.16 д.д.т (1H, H₂C=, *J*^{винс} 10.5, ²*J* = ⁴*J* 1.6 Гц), 5.25 д.д.д (1H, H₂C=, *J*^{транс} 17.3, ²*J* = ⁴*J* 1.7 Гц), 5.89 д.д.т (1H, CH=, *J*^{винс} 10.4, ²*J* = ⁴*J* 1.6, *J*^{транс} 17.3 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 8.61, 15.3, 18.41, 21.24, 62.28, 62.24, 72.32, 98.77, 117.67, 134.63. Найдено, %: C 40.21; H 6.32; I 42.44. C₁₀H₁₉IO₂. Вычислено, %: C 40.28; H 6.42; I 42.56.

{[3-Иодо-2-(проп-2-ен-1-илокси)пропокси]метил}бензол (3) получили аналогично из бензилаллилового эфира, аллилового спирта и кристаллического иода. Выход 77%, т.кип. 112–114°C (1 мм рт.ст.),

n_D^{20} 1.4713. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3081, 3065, 3030, 3010, 1642, 1490, 1360, 1270, 1101, 985, 885, 770, 551. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.45 д.д (1H, CH_2 , J 9.0, 16.1 Гц), 3.52 д.д (1H, CH_2 , J 9.0, 16.1 Гц), 3.95 д.д (1H, CH_2 , J 12.5, 5.5 Гц), 4.00 д.д (2H, CH_2O , 3J 5.7, 4J 1.5 Гц), 4.09 д.д (1H, CH_2 , J 12.5, 5.5 Гц), 4.43 д (1H, CH_2 , J 11.5 Гц), 4.52 т (1H, CH , J 5.5 Гц), 4.60 д (1H, CH_2 , J 11.5 Гц), 5.17 д.д.т (1H, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$, J^{cis} 10.4, $^2J = ^4J$ 1.6 Гц), 5.26 д.д.д (1H, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$, J^{trans} 17.3, $^2J = ^4J$ 1.7 Гц), 5.89 д.д.т (1H, $\text{CH}=\text{C}$, J^{cis} 10.4, $^2J = ^4J$ 1.6, J^{trans} 17.3 Гц), 7.17–7.31 м (5H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 6.43, 62.24, 72.31, 108.22, 117.66, 126.64, 127.11, 128.12, 129.28, 131.14, 132.21, 134.63, 162.21. Найдено, %: С 47.21; Н 5.11; I 38.08. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{IO}_2$. Вычислено, %: С 47.00; Н 5.16; I 38.20.

3-[(1-Этокси-3-иодопропан-2-ил)окси]проп-1-ин (4) получили аналогично из бензилаллилового эфира, пропаргилового спирта и кристаллического иода. Выход 82%, т.кип. 67–69°C (1 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.4411. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3308, 2102, 1100, 551. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.24 т (3H, CH_3 , J 7.2 Гц), 2.52 т (1H, $\equiv\text{CH}$, 4J 2.4 Гц), 3.83 д.д (1H, $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$, 2J 16.2, 4J 2.4 Гц), 3.45 д.д (1H, CH_2 , J 9.0, 16.2 Гц), 3.51 д.д (1H, CH_2 , J 9.0, 16.2 Гц), 3.62 д.к (1H, H_2C , J 14.2, 7.2 Гц), 3.91 д.д (1H, CH_2 , J 12.5, 5.5 Гц), 3.96 д.к (1H, H_2C , J 14.2, 7.2 Гц), 4.05 д.д (1H, $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$, 2J 16.2, 4J 2.4 Гц), 4.09 д.д (1H, CH_2 , J 12.5, 5.5 Гц), 4.59 т (1H, CH , J 5.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 6.35, 15.34, 56.11, 62.26, 62.22, 68.35, 79.43, 110.52. Найдено, %: С 35.54; Н 4.81; I 47.24. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{IO}_2$. Вычислено, %: С 35.84; Н 4.89; I 47.34.

1-[3-Иодо-2-(проп-2-ин-1-илокси)пропокси]-бутан (5) получили аналогично из *n*-бутилаллилового эфира, пропаргилового спирта и кристаллического иода. Выход 63%, т.кип. 75–77°C (1 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.4491. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3300, 2100, 1103, 541. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.95 т (3H, CH_3 , J 6.9 Гц), 1.38–1.59 м [4H, $(\text{CH}_2)_2$], 2.53 т (1H, $\equiv\text{CH}$, 4J 2.4 Гц), 3.44 д.д (1H, CH_2 , J 9.1, 16.2 Гц), 3.54 д.д (1H, CH_2 , J 9.1, 16.2 Гц), 3.65 д.т (1H, CH_2 , J 6.3, 3.9 Гц), 3.83 д.д (1H, $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$, 2J 16.2, 4J 2.4 Гц), 3.85 д (1H, CH_2 , J 3.9 Гц), 3.95 д.д (1H, CH_2 , J 12.5, 5.5 Гц), 4.05 д.д (1H, $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$, 2J 16.2, 4J 2.4 Гц), 4.09 д.д (1H, CH_2 , J 12.5, 5.5 Гц), 4.59 т (1H, CH , J 5.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 10.36, 15.21, 16.48, 21.56, 56.19, 62.28, 62.22, 68.35, 79.46, 103.15. Найдено, %: С 40.31; Н 5.44; I 42.35. $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{IO}_2$. Вычислено, %: С 40.56; Н 5.79; I 42.85.

{[3-Иодо-2-(проп-2-ин-1-илокси)пропокси]метил}бензол (6) получили аналогично из бензилал-

лилового эфира, пропаргилового спирта и кристаллического иода. Выход 11.7 г (68%), т.кип. 99–101°C (1 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.4132. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3307, 3085, 3065, 3030, 2104, 1600, 1490, 1102, 985, 770, 700, 549. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.51 т (1H, $\equiv\text{CH}$, 4J 2.4 Гц), 3.45 д.д (1H, CH_2 , J 9.0, 16.2 Гц), 3.51 д.д (1H, CH_2 , J 9.0, 16.2 Гц), 3.83 д.д (1H, $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$, 2J 16.2, 4J 2.4 Гц), 3.95 д.д (1H, CH_2 , J 12.4, 5.5 Гц), 4.05 д.д (1H, $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$, 2J 16.2, 4J 2.4 Гц), 4.09 д.д (1H, CH_2 , J 12.4, 5.5 Гц), 4.51 д (1H, CH_2 , J 11.5 Гц), 4.54 т (1H, CH , J 5.5 Гц), 4.60 д (1H, CH_2 , J 11.5 Гц), 7.17–7.31 м (5H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 7.13, 56.11, 62.24, 64.26, 68.38, 79.46, 114.45, 126.6, 127.12, 128.18, 129.23, 131.17, 132.21. Найдено, %: С 47.22; Н 4.53; I 38.49. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{IO}_2$. Вычислено, %: С 47.29; Н 4.58; I 38.44.

(3R,4R)-3-Иодо-4-(проп-2-ен-1-илокси)тетрагидрофуран (7) получили аналогично из 2,3-дигидрофурана, аллилового спирта и кристаллического иода. Выход 69%, т.кип. 101–103°C (1 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.4694. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3080, 3018, 3010, 2960, 2927, 2854, 1647, 1458, 1336, 1270, 1261, 1215, 1101, 1095, 1016, 850, 793, 552. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.80 д.д.д (1H, CH , J 0.6, 3.8, 13.2 Гц), 1.85 д.д (1H, CH , J 6.1, 13.2 Гц), 3.43 д.д (1H, CH_2 , J 9.0, 16.2 Гц), 3.52 д.д (1H, CH_2 , J 9.0, 16.2 Гц), 3.65 д.д (1H, CH_2 , J 0.6, 3.8 Гц), 3.76 д.д (1H, CH_2 , J 0.6, 3.8 Гц), 3.89 д.д (1H, CH , J 9.4 Гц), 4.00 д.д (2H, CH_2O , 3J 5.7, 4J 1.5 Гц), 4.59 т (1H, J 5.5 Гц), 5.17 д.д.т (1H, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$, J^{cis} 10.37, $^2J = ^4J$ 1.6 Гц), 5.26 д.д.д (1H, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$, J^{trans} 17.3, $^2J = ^4J$ 1.7 Гц), 5.89 д.д.т (1H, $\text{CH}=\text{C}$, J^{cis} 10.4, $^2J = ^4J$ 1.6 и J^{trans} 17.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 5.14, 62.24, 67.51, 72.31, 79.33, 98.58, 117.67, 134.23. Найдено, %: С 33.07; Н 4.32; I 49.85. $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{IO}_2$. Вычислено, %: С 33.09; Н 4.36; I 49.95.

Иодо-4-(проп-2-ин-1-илокси)тетрагидрофуран (8) получили аналогично из 2,5-дигидрофурана, пропаргилового спирта и кристаллического иода. Выход 73%, т.кип. 98–100°C (1 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.4595. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3307, 2104, 1108, 549. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.80 д.д. д (1H, CH , J 0.6, 3.8, 13.2 Гц), 1.85 д.д (1H, CH , J 6.1, 13.2 Гц), 2.51 т (1H, $\equiv\text{CH}$, 4J 2.4 Гц), 3.45 д.д (1H, CH_2 , J 9.0, 16.2 Гц), 3.51 д.д (1H, CH_2 , J 9.0, 16.2 Гц), 3.65 д.д (1H, CH_2 , J 0.6, 3.8 Гц), 3.76 д.д (1H, CH_2 , J 0.6, 3.8 Гц), 3.89 д.д (1H, CH , J 9.4 Гц), 4.59 т (1H, CH , J 5.5 Гц), 3.83 д.д (1H, $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$, 2J 16.2, 4J 2.4 Гц), 4.05 д.д (1H, $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$, 2J 16.2, 4J 2.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 8.53, 56.11, 62.24, 67.61, 68.38, 79.12, 79.44, 100.34. Найдено, %: С 33.44; Н 3.65; I

50.25. C₇H₉IО₂. Вычислено, %: С 33.36; Н 3.60; I 50.35.

ИК спектры соединений в тонком слое сняты на приборе Specord 75 IR. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C веществ в CDCl₃ записаны на приборе Bruker SF-300 [300.13 (¹H), 75 (¹³C) МГц], внутренний стандарт-ГМДС. Элементный анализ выполнен на приборе EURO EA 3000.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhdankin V.V. *Hypervalent Iodine Chemistry: Preparation, Structure, and Synthetic Applications of Polyvalent Iodine Compounds*. New York: John Wiley & Sons, **2013**. 480.
- Караев С.Ф., Биалов Я.М., Наибова Т.М., Талыбов Г.М., Нуриева У.Г. *Физикохим. Поверхн. защита матер.* **2010**, *46*, 393–397. [Karaev S.F., Bilalov Ya.M., Naibova T.M., Talybov G.M., Nurieva U.G. *Protect. Metals Phys. Chem. Surfaces*, **2010**, *46*, 469–473.] doi 10.1134/s2070205110040131
- Tatsuo Kaiho. *Iodine Chemistry and applications*. Ed. Kaiho T. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc. **2015**. 661. doi 10.1002/9781118909911
- Preedy V.R., Burrow G.N., Watson R.R. *Comprehensive Handbook of Iodine: Nutritional, Biochemical, Pathological and Therapeutic Aspects*. Burlington: Academic Press, **2009**. 1230.
- Талыбов Г.М., Караев С.Ф., Мехтиева В.З. *ЖОрХ.* **2001**, *37*, 634. [Talybov G.M., Mekhtieva V.Z., Karaev S.F. *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, *37*, 600.] doi 10.1023/A:1012462709589

Regioselective Alkoxydation of Allylether in the Environment of Unsaturated C₃-Alcohol

G. M. Talybov^a*, A. R. Ezizbeyli^a, E. H. Mammadbayli^a, N. A. Shirinova^b, and N. M. Guliyeva^b

^a Y.H. Mamedaliyev Institute of Petrochemical Processes National Academy of Sciences of Azerbaijan, 1025, Republic of Azerbaijan, Baku, pr. Khojali 30

*e-mail: ahmed_adna@rambler.ru

^b Western Caspian University Natural sciences, 1001, Republic of Azerbaijan, Baku, ul. Istiglaliyat 27

Received October 30, 2019; revised January 13, 2020; accepted January 20, 2020

Alkoxyiodiding of allyl ethers in the medium of allyl and propargyl alcohols in the presence of clinoptilolite (NaK)₄CaAl₆Si₃₀O₇₂ involving crystalline iodine results in α-iodoethers of unsaturated C₃-alcohols with high yields.

Keywords: alkoxyiodation, allyl ethers, clinoptilolite