

# ЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ АЛКИЛ(2,3-ДИГИДРО-1-БЕНЗОФУРАН-2-ИЛМЕТИЛ)ТЕЛЛАНОВ НА БАЗЕ ТЕТРАГАЛОГЕНИДОВ ТЕЛЛУРА И 2-АЛЛИЛФЕНОЛОВ

© 2021 г. В. А. Потапов<sup>a, \*</sup>, А. Г. Хабибулина<sup>a</sup>, М. В. Мусалова<sup>a</sup>, М. В. Мусалов<sup>a</sup>, И. В. Шкурченко<sup>a, b</sup>, А. И. Албанов<sup>a</sup>, С. В. Амосова<sup>a</sup>

<sup>a</sup> ФГБУН «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН», Россия, 664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

<sup>b</sup> ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», Педагогический институт,

Россия, 664003 Иркутск, ул. К. Маркса, 1

\*e-mail: v.a.potapov@mail.ru

Поступила в редакцию 22.12.2020 г.

После доработки 10.01.2021 г.

Принята к публикации 11.01.2021 г.

Разработаны эффективные методы синтеза алкил(2,3-дигидро-1-бензофуран-2-илметил)телланов с выходом до 90% на основе генерации из тригалоген(2,3-дигидро-1-бензофуран-2-илметил)телланов (2,3-дигидро-1-бензофуран-2-илметил)теллуrolат-анионов и их вовлечение в реакции нуклеофильного замещения с алкилирующими реагентами.

**Ключевые слова:** алкил(2,3-дигидро-1-бензофуран-2-илметил)телланы, тетрабромид теллура, тетрахло-рид теллура, алкилгалогениды, теллуrolат-анионы

**DOI:** 10.31857/S0514749221040078

## ВВЕДЕНИЕ

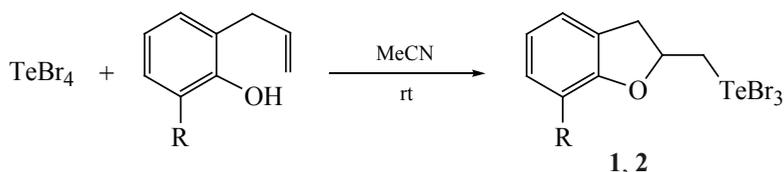
В последнее годы значительно возрос интерес к химии теллуруорганических соединений [1, 2]. Найдены теллуруорганические соединения, обладающие низкой токсичностью и высокой биологической активностью [3–6]. Высокую противовирусную и противомаларийную активность проявляет ряд теллуруорганических соединений, полученных присоединением тетрахлорида теллура к ненасыщенному функциональным производным [3–5]. На основе тетрахлорида теллура синтезирован препарат AS101, который прошел клинические испытания и рекомендован для лечения больных псориазом, а также раковых больных в сочетании с противоопухолевыми препаратами [6].

Присоединение электрофильных теллуросодержащих реагентов к двойной связи протекает, как правило, региоселективно с образованием соот-

ветствующих аддуктов с высоким выходом [7–11]. Теллуросодержащая группа может быть удалена из полученных аддуктов или заменена на другую группу с использованием реакций кросс-сочетания с образованием новых углерод-углеродных связей, обмена атома теллура на литий, реакций элиминирования или детеллурирования [7].

В литературе имеются единичные работы по использованию в реакциях теллуруоциклофункционализации тетрахлорида теллура [10, 11] и арилтрихлортелланов [12]. Присоединение тетрахлорида теллура к терминальным алкенам легко протекает в хлороформе или четыреххлористом углероде и приводит к продуктам присоединения по правилу Марковникова [9]. При наличии в молекуле алкена гидроксиогруппы открывается возможность функционализации за счет внутримолекулярного нуклеофильного замещения, которая

Схема 1



R = Me (1), H (2).

реализована нами с образованием кислородсодержащих гетероциклов [10, 11].

Нами впервые показана возможность использования в подобных реакциях тетрабромид теллура [13]. Тетрабромид теллура – более доступный реагент, чем широко используемый тетрахлорид теллура, поскольку  $\text{TeBr}_4$  легко можно получить из теллура и брома при комнатной температуре [14]). Один из недостатков тетрабромид теллура – его ограниченная растворимость во многих органических растворителях. Однако нами показано, что реакции с тетрабромидом теллура можно проводить в таких растворителях, как метанол и ацетонитрил, в которых этот реагент растворяется [13, 14].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Настоящая работа посвящена разработке эффективных методов синтеза ранее неизвестных алкил(2,3-дигидро-1-бензофуран-2-илметил)телланов и (7-метил-2,3-дигидро-1-бензофуран-2-илметил)телланов на основе генерации из тригалоген(2,3-дигидро-1-бензофуран-2-илметил)телланов (2,3-дигидро-1-бензофуран-2-илметил)теллуrolат-анионов и их вовлечение в реакции нуклеофильного замещения с алкилирующими реагентами.

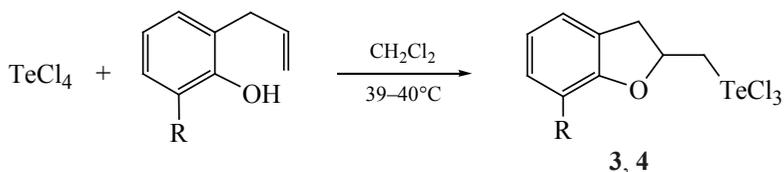
Производные 2-метил-2,3-дигидро-1-бензофурана проявляют свойства агонистов серотониновых рецепторов [15], а ряд функционализированных диорганителланов обладает высокой глутатионпероксидаза-подобной активностью [3].

Взаимодействие тетрабромид теллура с 2-аллилфенолом и 2-аллил-6-метилфенолом региоселективно протекает при комнатной температуре в ацетонитриле и приводит к трибром(7-метил-2,3-дигидро-1-бензофуран-2-илметил)теллану (1) и (2,3-дигидро-1-бензофуран-2-илметил)теллану (2) с количественными выходами (схема 1).

Ранее реакция тетрахлорида теллура с 2-аллилфенолом и 2-аллил-6-метилфенолом осуществлена нами при кипячении реагентов в растворе четыреххлористого углерода ( $76\text{--}77^\circ\text{C}$ ) в течение 6 ч с образованием телланов 3, 4 с выходом 88–90% [13]. В настоящей работе установлено, что более эффективно эта реакция протекает при нагревании реагентов до кипения в растворе хлористого метилена ( $39\text{--}40^\circ\text{C}$ ) в течение 3 ч (схема 2). В этих условиях телланы 3, 4 синтезированы в количественным выходом.

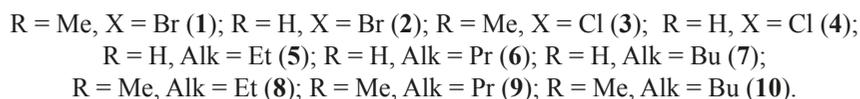
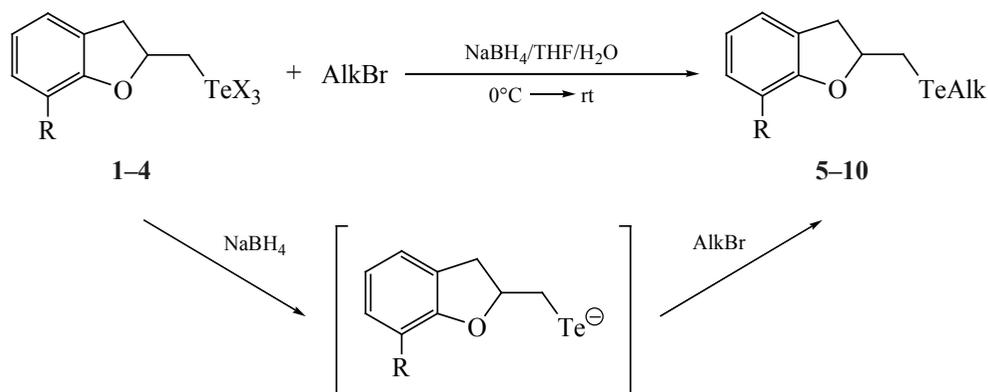
Показано, что синтез целевых алкил(2,3-дигидро-1-бензофуран-2-илметил)телланов из тригалоген(2,3-дигидро-1-бензофуран-2-илметил)телланов 1–4 и алкилбромидов эффективно протекает в системе ТГФ-вода под аргоном при охлаждении на ледяной бане. Восстановление соединений 1–4 под действием боргидрида натрия приводит к генерации (2,3-дигидро-1-бензофуран-2-илметил)теллуrolат-анионов, которые вовлечены в реакции нуклеофильного замещения с алкилбромидами с образованием алкил(2,3-дигидро-1-бензофуран-2-илметил)телланов 5–7 и алкил(7-метил-2,3-дигидро-1-бензофуран-2-илметил)телланов 8–10 с выходами 67–90% (схема 3).

Схема 2



R = Me (3), H (4).

Схема 3



При использовании в качестве исходных соединений трихлортелланов **3**, **4** продукты **5–10** синтезированы в этих условиях с более высокими выходами (81–90%), чем при использовании трибромтелланов **1**, **2** (выход соединений **5–10** составил 67–79%).

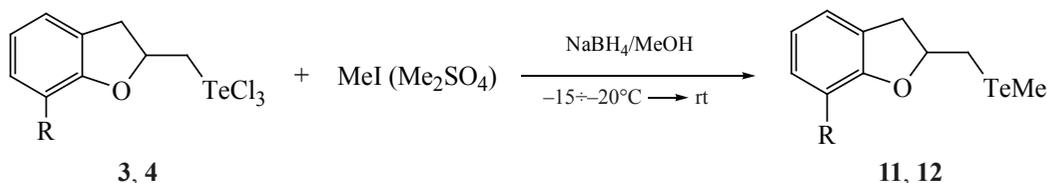
С использованием аналогичного подхода в реакции с метилиодидом или диметилсульфатом в качестве алкилирующих агентов синтезированы метил(2,3-дигидро-1-бензофуран-2-илметил)теллан (**11**) и метил(7-метил-2,3-дигидро-1-бензофуран-2-илметил)теллан (**12**). Установлено, что для достижения высоких выходов телланов **11**, **12** (78% и 75%, соответственно) целесообразно проводить реакцию с метилиодидом в метаноле под аргоном при охлаждении реакционной смеси до  $-20^\circ\text{C}$  (схема 4). Диметилсульфат оказался менее эффективным реагентом в этой реакции по сравнению с метилиодидом: выход телланов **11**, **12** составил 55% и 51%, соответственно. При проведении реакции с метилиодидом в условиях синтеза соединений **5–10** в системе ТГФ–вода при охлаждении на ледяной бане

(схема 3) телланы **11**, **12** получены с выходами 47–50%.

С увеличением длины алкильного заместителя в алкилгалогенидах от метилиодидом к бутилбромиду наблюдается небольшое увеличение выхода продуктов **5–7**, **11** и их аналогов, замещенных метильной группой в бензольном кольце соединений **8–10**, **12**: MeI (выход 78%, 75%) < EtBr (82%, 81%) < PrBr (84%, 82%) < BuBr (90%, 85%). По-видимому, такая закономерность объясняется тем, что с увеличением длины алкильного заместителя уменьшается возможность протекания побочной реакции образующихся продуктов с алкилгалогенидами (которые берутся в небольшом избытке) с образованием теллурониевых солей ( $\text{R}_3\text{Te}^+\text{Hal}^-$ ). Известно, что наибольшую активность в образовании теллурониевых солей из диалкилтелланов и алкилгалогенидов проявляют метил- и этилгалогениды и, особенно, метилиодид [16].

Строение продуктов доказано методами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  и подтверждено данными элементного анализа. Группа ОСН в дигидрофуранильном ци-

Схема 4



кле резонирует в слабом поле при  $\sim 4.9$ – $5.0$  м.д. в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и в области  $\sim 83.5$ – $84.0$  м.д. в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  продуктов **5**–**12** за счет электроакцепторного эффекта атома кислорода. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  сигналы фрагментов  $\text{CH}_2\text{TeBr}_3$  ( $\sim 61$  м.д.) и  $\text{CH}_2\text{TeCl}_3$  ( $\sim 68$  м.д.) [11] соединений **1**–**4** наблюдаются в области слабого поля ввиду сильного электроакцепторного эффекта трибромтелланильной и трихлортелланильной групп. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  телланов **5**–**12** сигналы группы  $\text{CH}_2\text{Te}$  алкильных заместителей проявляются в области сильного поля от  $\sim 6$  м.д. (продукты **6**, **9**) до  $\sim -4.4$  м.д. (этильные производные **5**, **8**) и  $\sim -21.2$  м.д. в случае метилтелланильного фрагмента в соединениях **11**, **12** за счет электродонорных металлических свойств атома теллура.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР сняты на приборе Bruker DPX-400 в  $\text{CDCl}_3$  на рабочих частотах 400.13 ( $^1\text{H}$ ) и 100.61 ( $^{13}\text{C}$ ) МГц, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан. Элементный анализ выполнен на анализаторе Thermo Scientific Flash 2000 Elemental Analyzer. В реакциях использовались безводные перегнанные растворители. Для колоночной хроматографии использовался силикагель 60 (Alfa Aesar, 70–230 меш).

**Трибром(7-метил-2,3-дигидро-1-бензофуран-2-илметил)- $\lambda^4$ -теллан (1).** К смеси 0.894 г (2 ммоль)  $\text{TeBr}_4$  и 25 мл  $\text{MeCN}$  при интенсивном перемешивании добавляли по каплям раствор 0.296 г (2 ммоль) 2-аллил-6-метилфенола в 5 мл  $\text{MeCN}$ . Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Растворитель отгоняли на ротормном испарителе, остаток сушили в вакууме. Получили продукт **1** (1.029 г, выход количественный) в виде светло-оранжевого порошка, т.пл.  $88$ – $90^\circ\text{C}$  (разл.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.24 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.32 д.д (1H,  $\text{ArCH}_2$ ,  $^2J$  16.0,  $^3J$  4.7 Гц), 3.65 д.д (1H,  $\text{ArCH}_2$ ,  $^2J$  16.0,  $^3J$  9.1 Гц), 4.43 д.д (1H,  $\text{CH}_2\text{Te}$ ,  $^2J$  11.0,  $^3J$  7.1 Гц), 4.55 д.д (1H,  $\text{CH}_2\text{Te}$ ,  $^2J$  11.0,  $^3J$  6.1 Гц), 5.77–5.81 м (1H, OCH), 6.83–6.87 м (1H<sub>аром</sub>), 6.94–6.98 м (1H<sub>аром</sub>), 7.04–7.08 м (1H<sub>аром</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д. ( $\text{CDCl}_3$ ): 15.04 (Me), 36.37 ( $\text{ArCH}_2$ ), 60.68 ( $\text{Br}_3\text{TeCH}_2$ ,  $^1J_{\text{TeC}}$  192 Гц), 79.34 (OCH), 119.08 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 120.55 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 122.14 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 124.51 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 128.79 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 156.04 ( $\text{OC}_{\text{аром}}$ ).

Найдено, %: C 23.07; H 2.27; Br 46.41; Te 25.09.  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Br}_3\text{OTe}$ . Вычислено, %: C 23.34; H 2.15; Br 46.59; Te 24.80.

**Трибром(2,3-дигидро-1-бензофуран-2-илметил)- $\lambda^4$ -теллан (2)** получен аналогично синтезу теллана **1** из  $\text{TeBr}_4$  и 2-аллилфенола в ацетонитриле в виде светло-оранжевого порошка, т.пл.  $90$ – $92^\circ\text{C}$  (разл.), выход количественный. Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединения **2** соответствуют спектральным характеристикам образца, полученного нами ранее [13].

**Трихлор(7-метил-2,3-дигидро-1-бензофуран-2-илметил)- $\lambda^4$ -теллан (3).** К смеси 0.539 г (2 ммоль)  $\text{TeCl}_4$  и 20 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при интенсивном перемешивании добавляли по каплям раствор 0.296 г (2 ммоль) 2-аллил-6-метилфенола в 10 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Реакционную смесь нагревали до кипения с обратным холодильником в течение 3 ч. Растворитель отгоняли на ротормном испарителе, остаток сушили в вакууме. Получили соединение **3** (0.762 г, выход количественный) в виде светло-серого твердого вещества, т.пл.  $108$ – $110^\circ\text{C}$  (разл.). Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединения **3** соответствуют спектральным характеристикам образца, полученного нами ранее [11].

**Трихлор(2,3-дигидро-1-бензофуран-2-илметил)- $\lambda^4$ -теллан (4)** получен аналогично синтезу теллана **3** из  $\text{TeCl}_4$  и 2-аллилфенола в виде светло-серого твердого вещества, т.пл.  $110$ – $112^\circ\text{C}$  (разл.), выход количественный. Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединения **4** соответствуют спектральным характеристикам образца, полученного нами ранее [11].

**Этил(2,3-дигидро-1-бензофуран-2-илметил)-теллурид (5).** К охлажденному до  $0$ – $3^\circ\text{C}$  на ледяной бане раствору трихлортеллана **4** (0.367 г, 1 ммоль) и этилбромид (0.164 г, 1.5 ммоль) в 10 мл ТГФ при перемешивании под аргоном добавляли по каплям раствор 0.22 г (5.8 ммоль)  $\text{NaNH}_4$  в 4 мл дегазированной воды. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при  $0$ – $3^\circ\text{C}$  и 2 ч при комнатной температуре. Раствор разбавляли дегазированной холодной водой (20 мл), экстрагировали гексаном ( $3 \times 15$  мл), сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , растворитель отгоняли на ротормном испарителе. Продукт выделяли колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – гексан). Получили 0.238 г (выход 82%) теллана **5**

в виде светло-желтого масла. При использовании в аналогичных условиях трибромтеллана **2** вместо трихлортеллана **4** продукт **5** получен с выходом 67%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.52 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.6 Гц), 2.53–2.56 м (1H,  $\text{CH}_2\text{Te}$ ), 2.78–2.86 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.87–2.95 м (1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.26–3.32 м (1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.92–5.01 м (1H, OCH), 6.70–6.77 м (1H<sub>аром</sub>), 6.82–6.89 м (1H<sub>аром</sub>), 6.99–7.12 м (2H<sub>аром</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: –4.35 ( $\text{TeCH}_2$ ), 8.81 ( $\text{TeCH}_2$ ), 17.89 ( $\text{CH}_3$ ), 37.36 ( $\text{ArCH}_2$ ), 83.95 (OCH), 109.65 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 120.54 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 124.90 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 126.22 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 128.18 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 159.60 (OC<sub>аром</sub>). Найдено, %: С 45.75; Н 4.94; Те 43.80.  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{OTe}$ . Вычислено, %: С 45.58; Н 4.87; Те 44.03.

**Пропил(2,3-дигидро-1-бензофуран-2-илметил)теллурид (6)** получен аналогично синтезу теллана **5** из трихлортеллана **4** и пропилбромидом в виде светло-желтого масла, выход 84%. При использовании в аналогичных условиях трибромтеллана **2** вместо трихлортеллана **4** продукт **6** получен с выходом 69%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.02 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.1 Гц), 1.45–1.61 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.56–2.59 м (2H,  $\text{CH}_2\text{Te}$ ), 2.82–2.96 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.98–3.05 м (1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.32–3.40 м (1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.92–5.01 м (1H, OCH), 6.78–6.82 м (1H<sub>аром</sub>), 6.86–6.92 м (1H<sub>аром</sub>), 7.12–7.21 м (2H<sub>аром</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 6.21 ( $\text{TeCH}_2$ ), 8.65 ( $\text{TeCH}_2$ ), 16.73 ( $\text{CH}_3$ ), 25.34 ( $\text{CH}_2$ ), 37.35 ( $\text{ArCH}_2$ ), 83.61 (OCH), 109.29 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 120.41 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 124.82 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 126.29 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 127.89 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 159.15 (OC<sub>аром</sub>). Найдено, %: С 47.17; Н 5.51; Те 42.23.  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{OTe}$ . Вычислено, %: С 47.43; Н 5.31; Те 41.99.

**Бутил(2,3-дигидро-1-бензофуран-2-илметил)теллурид (7)** получен аналогично синтезу теллана **5** из трихлортеллана **4** и бутилбромидом в виде светло-желтого масла, выход 90%. При использовании в аналогичных условиях трибромтеллана **2** вместо трихлортеллана **4** продукт **7** получен с выходом 79%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 0.92 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.2 Гц), 1.33–1.41 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.68–1.78 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.64–2.67 м (2H,  $\text{CH}_2\text{Te}$ ), 2.80–2.94 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.95–3.03 м (1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.34–3.39 м (1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.92–5.01 м (1H, OCH), 6.72–6.80 м (1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.82–6.90 м (1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.98–7.09 м (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 3.45 ( $\text{TeCH}_2$ ), 8.55 ( $\text{TeCH}_2$ ), 13.40 ( $\text{CH}_3$ ), 24.98 ( $\text{CH}_2$ ), 34.20 ( $\text{CH}_2$ ), 36.98 ( $\text{CH}_2$ ), 83.98 (OCH), 109.28 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ),

120.35 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 124.84 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 126.34 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 127.91 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 159.03 (OC,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). Найдено, %: С 48.84; Н 5.53; Те 39.82.  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{OTe}$ . Вычислено, %: С 49.12; Н 5.71; Те 40.14.

**Этил(7-метил-2,3-дигидро-1-бензофуран-2-илметил)теллурид (8)** получен аналогично синтезу теллана **5** из трихлортеллана **3** и этилбромидом в виде светло-желтого масла, выход 81%. При использовании в аналогичных условиях трибромтеллана **1** вместо трихлортеллана **3** продукт **8** получен с выходом 71%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.53 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.6 Гц), 2.21 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.55 к (1H,  $\text{CH}_2\text{Te}$ ,  $J$  7.6 Гц), 2.75–2.84 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.85–2.93 м (1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.24–3.29 м (1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.90–4.99 м (1H, OCH), 6.74–6.79 м (1H<sub>аром</sub>), 6.89–7.02 м (2H<sub>аром</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: –4.44 ( $\text{TeCH}_2$ ), 8.87 ( $\text{TeCH}_2$ ), 18.04 ( $\text{CH}_3$ ), 37.52 ( $\text{ArCH}_2$ ), 83.98 (OCH), 109.28 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 120.35 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 124.84 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 126.36 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 128.34 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 158.90 (OC,  $\text{C}_{\text{аром}}$ ). Найдено, %: С 47.61; Н 5.23; Те 41.68.  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{OTe}$ . Вычислено, %: С 47.43; Н 5.31; Те 41.99.

**Пропил(7-метил-2,3-дигидро-1-бензофуран-2-илметил)теллурид (9)** получен аналогично синтезу теллана **5** из трихлортеллана **3** и пропилбромидом в виде светло-желтого масла, выход 82%. При использовании в аналогичных условиях трибромтеллана **1** вместо трихлортеллана **3** продукт **9** получен с выходом 73%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.01 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.1 Гц), 1.78–1.82 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.22 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.72–2.78 м (1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.91–3.00 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.05–3.11 м (1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.34–3.42 м (1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.97–5.04 м (1H, OCH), 6.74–6.79 м (1H<sub>аром</sub>), 6.93–7.03 м (2H<sub>аром</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 6.16 ( $\text{TeCH}_2$ ), 8.71 ( $\text{TeCH}_2$ ), 15.17 ( $\text{CH}_3$ ), 16.55 ( $\text{CH}_3$ ), 25.37 ( $\text{CH}_2$ ), 37.35 ( $\text{ArCH}_2$ ), 83.61 (OCH), 120.25 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 122.16 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 125.48 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 129.09 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 129.16 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 157.67 (OC,  $\text{C}_{\text{аром}}$ ). Найдено, %: С 49.29; Н 5.91; Те 39.87.  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{OTe}$ . Вычислено, %: С 49.12; Н 5.71; Те 40.14.

**Бутил(7-метил-2,3-дигидро-1-бензофуран-2-илметил)теллурид (10)** получен аналогично синтезу теллана **5** из трихлортеллана **3** и бутилбромидом в виде светло-желтого масла, выход 85%. При использовании в аналогичных условиях трибромтеллана **2** вместо трихлортеллана **4** продукт **10** получен с выходом 76%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 0.95 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  7.2 Гц), 1.36–1.45 м (2H,  $\text{CH}_2$ ),

1.66–1.78 м (2H, CH<sub>2</sub>), 2.23 с (3H, CH<sub>3</sub>), 2.62–2.68 м (2H, CH<sub>2</sub>Te), 2.84–2.96 м (2H, CH<sub>2</sub>), 2.97–3.05 м (1H, CH<sub>2</sub>), 3.26–3.35 м (1H, CH<sub>2</sub>), 4.94–4.99 м (1H, OCH), 6.73–6.80 м (1H<sub>аром</sub>), 6.90–7.04 м (2H<sub>аром</sub>). ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 2.69 (TeCH<sub>2</sub>), 8.30 (TeCH<sub>2</sub>), 13.00 (CH<sub>3</sub>), 14.71 (CH<sub>3</sub>), 24.61 (CH<sub>2</sub>), 33.92 (CH<sub>2</sub>), 36.96 (ArCH<sub>2</sub>), 83.50 (OCH), 119.69 (C<sub>аром</sub>), 121.89 (C<sub>аром</sub>), 124.98 (C<sub>аром</sub>), 128.53 (C<sub>аром</sub>), 128.61 (C<sub>аром</sub>), 157.29 (OC<sub>аром</sub>). Найдено, %: С 50.42 Н 5.93; Те 38.21. С<sub>14</sub>H<sub>20</sub>OТе. Вычислено, %: С 50.68; Н 6.07; Те 38.44.

**Метил(2,3-дигидро-1-бензофуран-2-илметил)теллурид (11).** К охлажденному до –15÷–20°C на бане с сухим льдом раствору трихлортеллана **4** (0.551 г, 1.5 ммоль) и метилиодида (0.27 г, 1.9 ммоль) в 5 мл метанола при перемешивании под аргоном добавляли порциями 0.285 г (7.5 ммоль) NaBH<sub>4</sub>. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при –15÷–20°C под аргоном и 1 ч при комнатной температуре. Раствор разбавляли дегазированной холодной водой (15 мл), экстрагировали гексаном (3×10 мл), сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, растворитель отгоняли на ротормном испарителе. Продукт выделяли колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – гексан). Получили 0.323 г (выход 78%) теллана **11** в виде желтого масла. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 2.03 с (3H, CH<sub>3</sub>), 2.91–3.03 м (2H, CH<sub>2</sub>), 3.04–3.12 м (1H, CH<sub>2</sub>), 3.35–3.43 м (1H, CH<sub>2</sub>), 4.91–5.01 м (1H, OCH), 6.87–6.96 м (2H<sub>аром</sub>), 7.08–7.19 м (2H<sub>аром</sub>). ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: –21.28 (TeCH<sub>3</sub>), 9.48 (TeCH<sub>2</sub>), 36.92 (ArCH<sub>2</sub>), 83.81 (OCH), 109.30 (C<sub>аром</sub>), 120.37 (C<sub>аром</sub>), 124.89 (C<sub>аром</sub>), 126.36 (C<sub>аром</sub>), 127.97 (C<sub>аром</sub>), 159.16 (OC<sub>аром</sub>). Найдено, %: С 43.83; Н 4.54; Те 45.98. С<sub>10</sub>H<sub>12</sub>OТе. Вычислено, %: С 43.55; Н 4.39; Те 46.27.

**Метил(7-метил-2,3-дигидро-1-бензофуран-2-илметил)теллан (12)** получен аналогично синтезу теллана **11** из трихлортеллана **3** и метилодида в виде желтого масла, выход 75%. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д. (CDCl<sub>3</sub>): 2.05 с (3H, CH<sub>3</sub>), 2.21 с (3H, CH<sub>3</sub>), 2.71–2.76 м (2H, CH<sub>2</sub>), 2.91–3.02 м (2H, CH<sub>2</sub>), 3.03–3.10 м (1H, CH<sub>2</sub>), 3.35–3.43 м (1H, CH<sub>2</sub>), 4.96–5.03 м (1H, OCH), 6.75–6.83 м (1H<sub>аром</sub>), 6.94–7.10 м (2H<sub>аром</sub>). ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: –21.15 (TeCH<sub>3</sub>), 9.34 (TeCH<sub>2</sub>), 15.37 (CH<sub>3</sub>), 25.32 (CH<sub>2</sub>), 37.31 (ArCH<sub>2</sub>), 83.51 (OCH), 119.15 (C<sub>аром</sub>), 120.17 (C<sub>аром</sub>), 122.19 (C<sub>аром</sub>), 125.48 (C<sub>аром</sub>), 129.12 (C<sub>аром</sub>), 157.63

(OC<sub>аром</sub>). Найдено, %: С 45.32; Н 4.71; Те 44.31. С<sub>11</sub>H<sub>14</sub>OТе. Вычислено, %: С 45.58; Н 4.87; Те 44.03.

## ВЫВОДЫ

Впервые показана возможность генерации из тригалоген(2,3-дигидро-1-бензофуран-2-илметил)телланов (2,3-дигидро-1-бензофуран-2-илметил)теллурилат-анионов и их вовлечение в реакции нуклеофильного замещения с алкилирующими реагентами. Установлено, что использование хлористого метилена в качестве растворителя – эффективно для осуществления реакций теллурициклофункционализации 2-аллилфенолов с тетрахлоридом теллура и получения соединений **3, 4** с количественным выходом. Разработаны эффективные и селективные способы получения соединений **7–12** – перспективных полупродуктов и синтонов для элементорганического синтеза.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН за спектральные и аналитические исследования.

## ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-01007\_а).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Irfan M., Rehman R., Razali M.R., Rehman S.U., Rehman A.U., Iqbal M.A. *Rev. Inorg. Chem.* **2020**, *40*, 193–232. doi 10.1515/revic-2020-0006
2. Абакумов Г.А., Пискунов А.В., Абакумов Г.А., Пискунов А.В., Черкасов В.К., Федюшкин И.Л., Анаников В.П., Еремин Д.Б., Гордеев Е.Г., Белецкая И.П., Аверин А.Д., Бочкарев М.Н., Трифонов А.А., Джемилев У.М., Дьяконов В.А., Егоров М.П., Верещагин А.Н., Сыроешкин М.А., Жуйков В.В., Музафаров А.М., Анисимов А.А., Арзуманян А.В., Кононович Ю.Н., Темников М.Н., Синяшин О.Г., Будникова Ю.Г., Бурилов А.Р., Карасик А.А., Миронов В.Ф., Стороженко П.А., Щербакова Г.И., Трофимов Б.А., Амосова С.Н., Гусарова Н.К., Потапов В.А., Шур В.Б., Бурлаков В.В.,

- Богданов В.С., Андреев М.В. *Усп. хим.* **2018**, *87*, 393–507. [Abakumov G.A., Piskunov A.V., Cherkasov V.K., Fedushkin I.L., Ananikov V.P., Eremin D.B., Gordeev E.G., Beletskaya I.P., Averin A.D., Bochkarev M.N., Trifonov A.A., Dzhemilev U.M., Dyakonov V.A., Egorov M.P., Vereshchagin A.N., Syroeshkin M.A., Zhuikov V.V., Muzafarov A.M., Anisimov A.A., Arzumanyan A.V., Kononevich Yu.N., Temnikov M.N., Sinyashin O.G., Budnikova Yu.H., Burirov A.R., Karasik A.A., Mironov V.F., Storozhenko P.A., Shcherbakova G.I., Trofimov B.A., Amosova S.V., Gusarova N.K., Potapov V.A., Shur V.B., Burlakov V.V., Bogdanov V.S., Andreev M.V. *Russ. Chem. Rev.* **2018**, *87*, 393–507.] doi 10.1070/RCR4795
3. Tiekink E.R.T. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 6390–6395. doi 10.1039/C2DT12225A
  4. Cunha R.L.O.R., Gouvea I.E., Juliano L. *Ann. Braz. Acad. Sci.* **2009**, *81*, 393–407. doi 10.1590/S0001-37652009000300006
  5. Ba L.A., Döring M., Jamier V., Jacob C. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 4203–4216. doi 10.1039/c0Ob00086h
  6. Halpern G., Sredni B. *Autoimmun. Rev.* **2014**, *13*, 1230–1235. doi 10.1016/j.autrev.2014.08.003
  7. Nomoto A., Ogawa A. *Patai's Chemistry of Functional Groups. The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*. Ed. Z. Rappoport. Chichester: John Wiley & Sons. **2012**, *3*, 623–688. doi 10.1002/9780470682531.pat0577
  8. Potapov V.A., Musalov M.V., Musalova M.V., Amosova S.V. *Curr. Org. Chem.* **2016**, *20*, 136–145. doi 10.2174/1385272819666150810222454
  9. Potapov V.A., Musalova M.V., Udalova S.I., Musalov M.V., Khabibulina A.G., Amosova S.V. *Arkivoc.* **2017**, *iii*, 326–334. doi 10.24820/ark.5550190.p010.272
  10. Мусалова М.В., Мусалов М.В., Потапов В.А., Амосова С.В. *ЖОрХ.* **2015**, *51*, 1838–1839. [Musalova M.V., Musalov M.V., Potapov V.A., Amosova S.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, *51*, 1805–1806.] doi 10.1134/S1070428015120295
  11. Мусалов М.В., Ишигеев Р.С., Удалова С.И., Мусалова М.В., Куркутов Е.О., Хабибулина А.Г., Албанов А.В., Потапов В.А., Амосова С.В. *ЖОрХ.* **2018**, *54*, 1031–1035. [Musalov M.V., Ishigeev R.S., Udalova S.I., Musalova M.V., Kurkutov E.O., Khabibulina A.G., Albanov A.I., Potapov V.A., Amosova S.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 1035–1040.] doi 10.1134/S1070428018070114
  12. Stefani H.A., Petragnani N., Brandt C.A., Rando D.G., Valduga C.J. *Synth. Commun.* **1999**, *29*, 3517–3531. doi 10.1080/00397919908085985
  13. Мусалова М.В., Мусалов М.В., Удалова С.И., Хабибулина А.Г., Потапов В.А., Амосова С.В. *ЖОХ.* **2018**, *88*, 1395–1398. [Musalova M.V., Musalov M.V., Udalova S.I., Khabibulina A.G., Potapov V.A., Amosova S.V. *Russ. J. Gen. Chem.* **2018**, *88*, 1751–1753.] doi 10.1134/S1070363218080315
  14. Потапов В.А., Мусалова М.В., Мусалов М.В., Амосова С.В. *ЖОрХ.* **2013**, *49*, 1719–1720. [Potapov V.A., Musalova M.V., Musalov M.V., Amosova S.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2013**, *49*, 1703–1704.] doi 10.1134/S1070428013110237
  15. Cheng J., Giguere P.M., Lv W., Roth B.L., Kozikowski A.P. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 3420–3422. doi 10.1016/j.tetlet.2015.01.060
  16. Садеков И.Д., Максименко А.А., Минкин В.И. *Химия теллурорганических соединений*. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского университета, **1983**.

## Effective Synthesis of Alkyl(2,3-dihydro-1-benzofuran-2-ylmethyl)tellanes Based on Tellurium Tetrahalides and 2-Allylphenols

V. A. Potapov<sup>a, \*</sup>, A. G. Khabibulina<sup>a</sup>, M. V. Musalova<sup>a</sup>, M. V. Musalov<sup>a</sup>, I. V. Shkurchenko<sup>a, b</sup>,  
A. I. Albanov<sup>a</sup>, and S. V. Amosova<sup>a</sup>

<sup>a</sup> A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, SB RAS, ul. Favorskogo, 1, Irkutsk, 664033 Russia

<sup>b</sup> Irkutsk State University, ul. K. Marksa, 1, Irkutsk, 664033 Russia

\*e-mail: v.a.potapov@mail.ru

Received December 22, 2020; revised January 10, 2021; accepted January 11, 2021

Efficient synthesis of alkyl(2,3-dihydro-1-benzofuran-2-ylmethyl)tellanes in up to 90% yields has been developed based on the generation from trihalogen (2,3-dihydro-1-benzofuran-2-ylmethyl) tellanes (2,3-dihydro-1-benzofuran-2-ylmethyl) telluroate anions and their involvement in nucleophilic substitution reactions with alkylating reagents.

**Keywords:** alkyl(2,3-dihydro-1-benzofuran-2-ylmethyl)tellanes, tellurium tetrabromide, tellurium tetrachloride, alkyl halides, telluroate anions