

УДК 547.314 + 547.38 + 547.36

ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ ПРОДУКТОВ АЛЛИЛОКСИИОДИРОВАНИЯ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ СТИРОЛОВ

© 2021 г. Г. М. Талыбов*

Азербайджанский Технический Университет, Азербайджан, 1073 Баку, просп. Г. Джавида, 25

*e-mail: ahmed_adna@rambler.ru

Поступила в редакцию 05.02.2021 г.

После доработки 25.02.2021 г.

Принята к публикации 26.02.2021 г.

Предложен метод синтеза замещенных 1,4-диоксанов на основе алкоксиiodирования галогензамещенных стиролов аллиловым спиртом в присутствии кристаллического иода, клиноптилолита $(\text{NaK})_4\text{CaAl}_6\text{Cl}_{30}\text{O}_{72}$ и натриевой соли кремневольфрамовой гетерополиоксидной кислоты (ГПК) $\text{Na}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ в водной среде.

Ключевые слова: замещенные 1,4-диоксаны, алкоксиiodирование, галогензамещенные стиролы, клиноптилолит, гетерополиоксидной кислоты

DOI: 10.31857/S0514749221060136

Производные 1,4-диоксанов находят широкое применение в качестве синтонов для получения различных классов гетероциклических соединений [1], а также обладают комплексом практически значимых свойств [2–4].

Известны способы получения аллиловых β -иодэфиров алкоксиiodированием алкенов пропенолом и иодом в присутствии HgO [5]. Ранее нами был предложен способ замены высокотоксичного катализатора HgO на более безопасный и низкотоксичный катализатор клиноптилолит $(\text{NaK})_4\text{CaAl}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}$ [6]. В качестве замещенных алкенов использовали замещенные стиролы, в результате чего был предложен метод синтеза β -иодэфиров ароматического ряда 1–6. При гидролизе соединений 1–6 образуются аллиловые эфиры 1,2-диолов, а их нагревание в водном растворе приводит к внутримолекулярной циклизации с образованием арилзамещенных 1,4-диоксанов 7–12 – эффективных ингибиторов кислотной коррозии металлов [2–4]. Нам удалось синтезировать

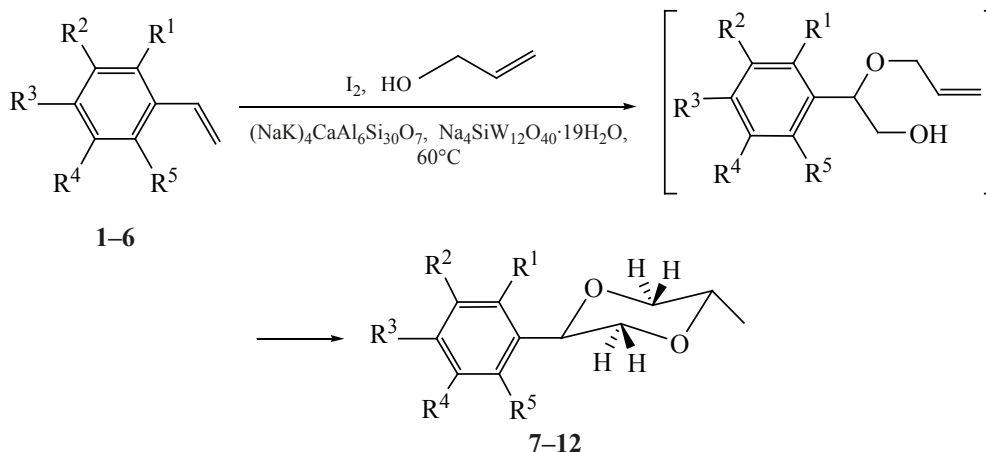
арилзамещенные 1,4-диоксаны 7–12 в одной стадии и не выделяя промежуточных продуктов – непредельных оксифиров.

Анализ спектров ЯМР ^1H и ^{13}C полученных продуктов 7–12 указывает на то, что в качестве промежуточных продуктов образуются региоселективные алкоксиiodированные галогензамещенные стиролы (схема 1).

В ИК спектрах соединений 7–12 наблюдаются валентные колебания связи углерод-галоген в области 850–550 (C–Cl) и 690–515 (C–Br) cm^{-1} соответственно [7]. Валентные колебания группы C–O–C 1,4-диоксанового цикла имеют полосы поглощения в области 1150–1085 cm^{-1} . Наиболее интенсивные полосы поглощения в ИК спектрах наблюдаются в области 900–675 cm^{-1} , характерные для ароматического кольца.

О циклическом диоксановом строении соединений 7–12 можно судить на основании диастереотопии протонов метиленовой группы, образующих в

Схема 1



$R^1 = \text{Br}, R^2 = \text{H}, R^3 = \text{H}, R^4 = \text{H}, R^5 = \text{H}$ (**1, 7**); $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{Br}, R^3 = \text{H}, R^4 = \text{Br}, R^5 = \text{H}$ (**2, 8**);
 $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{H}, R^3 = \text{H}, R^4 = \text{Br}, R^5 = \text{H}$ (**3, 9**); $R^1 = \text{Cl}, R^2 = \text{H}, R^3 = \text{H}, R^4 = \text{Cl}, R^5 = \text{Cl}$ (**4, 10**);
 $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{Cl}, R^3 = \text{H}, R^4 = \text{Cl}, R^5 = \text{H}$ (**5, 11**); $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{H}, R^3 = \text{Cl}, R^4 = \text{Cl}, R^5 = \text{H}$ (**6, 12**).

спектре ЯМР ^1H две типичные АВХ-системы в области 3.44–3.65 м.д. ($J_{\text{AB}} 8.1, J_{\text{AX}} 6.8, J_{\text{BX}} 6.9$ Гц), 3.45 д.д (1H, CH, $J 8.1, 6.9$ Гц) и 3.65 д.д (1H, CH, $J 8.1, 6.9$ Гц) для соединений **7, 8** – 3.46 д.д (1H, CH, $J 8.1, 6.9$ Гц) и 3.64 д.д (1H, CH, $J 8.1, 6.9$ Гц) для соединений **9, 10** – 3.44 д.д (1H, CH, $J 8.1, 6.8$ Гц), 3.63 д.д (1H, CH, $J 8.1, 6.8$ Гц) для соединений **11, 12** соответственно.

Соединения **7–12** представляют собой светло-желтые кристаллические вещества, состав которых подтвержден данными элементного анализа.

Общая методика получения замещенных 1,4-диоксанов 7–12. К смеси 10.25 ммоль аллилового спирта, 0.25 ммоль галогензамещенного стирола **1–6** и 2.6 г клиноптилолита $(\text{NaK})_4\text{CaAl}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}$ при $-5-0^\circ\text{C}$ при перемешивании добавляли 0.12 ммоль мелкорастертого йода. Смесь нагревали при 60°C в течение 3–4 ч и добавляли раствор 0.02 г $\text{Na}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ в 2 мл пиридина, продолжали перемешивание еще в течение 2.5 ч. Затем реакционную смесь охлаждали, фильтровали, фильтрат промывали раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и экстрагировали в эфир. Экстракт сушили Na_2SO_4 , эфир удаляли при пониженном давлении, остаток перекристаллизовывали из этилового спирта.

2-(2-Бромфенил)-5-метил-1,4-диоксан (7).

Получен из 2-бромстирола, аллилового спирта и кристаллического йода. Выход 0.20 г (64.2%), светло-желтые кристаллы, т.пл. $89-91^\circ\text{C}$. ИК

спектр, ν, cm^{-1} : 3090, 3060, 3030, 1600, 1490, 1595, 1505, 1085, 855, 820, 750, 725, 690. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.08 д (3H, CH_3 , $J 6.9$ Гц), 3.44 д.д (1H, CH, $J 8.1, 6.9$ Гц), 3.65 д.д (1H, CH, $J 8.1, 6.9$ Гц), 4.11 д.д (1H, CH, $J 8.1, 6.9$ Гц), 4.22 д.д (1H, CH, $J 8.4, 6.9$ Гц), 4.98 т (1H, CH, $J 6.9$ Гц), 5.13 д.д (1H, CH, $J 8.1, 6.9$ Гц), 6.85–6.89 м (2H, C_6H_2), 7.23–7.29 м (2H, C_6H_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 17.9, 33.3, 42.6, 43.8, 55.2, 75.5, 79.7, 113.5, 126.7, 135.6, 158.5. Найдено, %: C 51.39; H 5.12; Br 31.24. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BrO}_2$. Вычислено, %: C 51.34; H 5.19; Br 31.09.

2-(3-Бромфенил)-5-метил-1,4-диоксан (8).

Получен исходя из 3-бромстирола, аллилового спирта и кристаллического йода. Выход 0.21 г (66.2%), светло-желтые кристаллы, т.пл. $92-93^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν, cm^{-1} : 3089, 3058, 3030, 1600, 1491, 1595, 1504, 1083, 855, 821, 750, 725, 685. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.11 д (3H, CH_3 , $J 6.9$ Гц), 3.43 д.д (1H, CH, $J 8.1, 6.9$ Гц), 3.64 д.д (1H, CH, $J 8.1, 6.9$ Гц), 4.12 д.д (1H, CH, $J 8.1, 6.9$ Гц), 4.21 д.д (1H, CH, $J 8.4, 6.9$ Гц), 4.96 т (1H, CH, $J 6.9$ Гц), 5.12 д.д (1H, CH, $J 8.1, 6.9$ Гц), 6.82–7.02 м (3H, C_6H_2), 7.23 с (1H, C_6H_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 17.9, 33.3, 42.6, 43.8, 55.2, 75.5, 79.7, 113.5, 126.7, 135.6, 158.5. Найдено, %: C 51.33; H 5.31; Br 31.01. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BrO}_2$. Вычислено, %: C 51.38; H 5.10; Br 31.08.

2-(4-Бромфенил)-5-метил-1,4-диоксан (9).

Получен из 4-бромстирола, аллилового спирта и кристаллического йода. Выход 0.22 г (67.2%),

светло-желтые кристаллы, т.пл. 90–92°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3088, 3058, 3031, 1600, 1490, 1595, 1504, 1082, 855, 821, 750, 725, 676. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.07 д (3H, CH_3 , J 6.9 Гц), 3.46 д.д (1H, CH, J 8.1, 6.9 Гц), 3.63 д.д (1H, CH, J 8.1, 6.9 Гц), 4.13 д.д (1H, CH, J 8.1, 6.9 Гц), 4.21 д.д (1H, CH, J 8.4, 6.9 Гц), 4.97 т (1H, CH, J 6.9 Гц), 5.12 д.д (1H, CH, J 8.1, 6.9 Гц), 6.82–6.87 м (2H, C_6H_2), 7.22–7.27 м (2H, C_6H_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 17.9, 33.3, 42.6, 43.8, 55.2, 75.5, 79.7, 113.5, 126.7, 135.6, 158.5. Найдено, %: C 51.22; H 5.17; Br 31.14. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BrO}_2$. Вычислено, %: C 51.38; H 5.10; Br 31.08.

2-(2,6-Дихлорфенил)-5-метил-1,4-диоксан (10). Получен из 2,6-дихлорстирола, аллилового спирта и кристаллического йода. Выход 20.8 г (70.2%), желтые кристаллы, т.пл. 108–110°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3089, 3058, 3031, 1600, 1488, 1595, 1504, 1081, 855, 821, 752, 725, 576. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.12 д (3H, CH_3 , J 6.9 Гц), 3.45 д.д (1H, CH, J 8.1, 6.9 Гц), 3.65 д.д (1H, CH, J 8.1, 6.9 Гц), 4.12 д.д (1H, CH, J 8.1, 6.9 Гц), 4.20 д.д (1H, CH, J 8.4, 6.9 Гц), 4.97 т (1H, CH, J 6.9 Гц), 5.13 д.д (1H, CH, J 8.1, 6.9 Гц), 6.79–6.86 м (2H, C_6H_2), 7.21–7.31 м (1H, C_6H_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 17.9, 33.3, 42.6, 43.8, 55.2, 75.5, 79.7, 113.5, 126.7, 135.6, 158.5. Найдено, %: C 53.44; H 4.76; Cl 28.74. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 53.46; H 4.89; Cl 28.69.

2-(2,4-Дихлорфенил)-5-метил-1,4-диоксан (11). Получен из 2,4-дихлорстирола, аллилового спирта и кристаллического йода. Выход 20.7 г (69.7%), желтые кристаллы, т.пл. 112–114°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3083, 3058, 3032, 1600, 1488, 1594, 1504, 1081, 855, 821, 752, 724, 580. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.08 д (3H, CH_3 , J 6.9 Гц), 3.44 д.д (1H, CH, J 8.1, 6.9 Гц), 3.64 д.д (1H, CH, J 8.1, 6.9 Гц), 4.12 д.д (1H, CH, J 8.1, 6.9 Гц), 4.21 д.д (1H, CH, J 8.4, 6.9 Гц), 4.97 т (1H, CH, J 6.9 Гц), 5.13 д.д (1H, CH, J 8.1, 6.9 Гц), 6.76 с (1H, C_6H_2), 7.21–7.34 м (2H, C_6H_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 17.9, 33.3, 42.6, 43.8, 55.2, 75.5, 79.7, 113.5, 126.7, 135.6, 158.5. Найдено, %: C 53.45; H 4.88; Cl 28.61. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 53.46; H 4.89; Cl 28.69.

2-(3,4-Дихлорфенил)-5-метил-1,4-диоксан (12). Получен из 3,4-дихлорстирола, аллилового спирта и кристаллического йода. Выход 20.3 г (68.3%), желтые кристаллы, т.пл. 115–117°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3084, 3058, 3032, 1605, 1487, 1594,

1504, 1081, 855, 823, 752, 724, 585. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.08 д (3H, CH_3 , J 6.9 Гц), 3.45 д.д (1H, CH, J 8.1, 6.9 Гц), 3.65 д.д (1H, CH, J 8.1, 6.9 Гц), 4.12 д.д (1H, CH, J 8.1, 6.9 Гц), 4.22 д.д (1H, CH, J 8.4, 6.9 Гц), 4.96 т (1H, CH, J 6.9 Гц), 5.12 д.д (1H, CH, J 8.1, 6.9 Гц), 6.77 с (1H, C_6H_2), 7.19–7.32 м (2H, C_6H_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 17.9, 33.3, 42.6, 43.8, 55.2, 75.5, 79.7, 113.5, 126.7, 135.6, 158.5. Найдено, %: C 53.44; H 4.94; Cl 28.61. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 53.46; H 4.89; Cl 28.69.

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C зарегистрированы на приборе Bruker SF-400 (Германия) при частотах 400.15 и 100.31 МГц соответственно в растворах в CDCl_3 (внутренний стандарт – ГМДС. ИК спектры соединений записаны на спектрометре Specord 75 IR в интервале 4000–400 см^{-1} в КВг. Чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 («Chemapol», Чехия), проявление в парах йода. Элементный анализ выполнен на приборе «Perkin-Elmer Series II 2400» (Perkin-Elmer, США). В работе использованы коммерческие реактивы фирм «Aldrich», «Sigma». Температуру плавления определяли на приборе Electrothermal 9100 (Великобритания).

ВЫВОДЫ

Алкоксиодирование галогензамещенных стиролов аллиловым спиртом в присутствии кристаллического йода, клиноптилолита $(\text{NaK})_4\text{CaAl}_6\text{Cl}_{30}\text{O}_{72}$ и натриевой соли кремноволь-фрамовой гетерополикислоты (ГПК) $\text{Na}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ в водной среде приводит к одно-стадийному синтезу замещенных 1,4-диоксанов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Якубова Л.Р., Насибуллина Р.А., Петрова С.Ф., Абдуллин М.Ф., Салихов Ш.М., Гимадиева А.Р., Сафиуллин Р.Л. *XTC*. **2015**, *51*, 162–165. [Yakupova L.R., Nasibullina R.A., Petrova S.F., Abdullin M.F., Salikhov S.M., Gimadieva A.R., Safiullin R.L. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, *51*, 162–165.] doi 10.1007/s10593-015-1675-8
2. Решетников С.М. *Ингибиторы кислотной коррозии металлов*. Л.: Изд-во Химия. **1986**.

3. *Corrosion Inhibitors for Steel in Concrete – State of the Art Report*. Ed. B. Elsener. London: W.S. Maney & Son Ltd, **2001**.
4. Акперова М.А., Талыбов Г.М., Караев С.Ф. *Изв. Вузов. Сер. хим. и хим. технол.* **2011**, 54, 35–39.
5. Талыбов Г.М., Караев С.Ф., Мехтиева В.З. *ЖОрХ.* **2001**, 37, 634. [Talybov G.M., Mekhtieva V.Z., Karaev C.F. *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, 37, 600.] doi 10.1023/A:1012462709589
6. Талыбов Г.М., Азизбейли А.Р., Мамедбейли Э.Г., Ширинова Н.А., Гулиева Н.М. *ЖОрХ.* **2020**, 56, 484–487. [Talybov G.M., Ezizbeyli A.R., Mammadbayli E.H., Shirinova N.A., Guliyeva N.M. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, 56, 552–554.] doi 10.1134/S1070428020030318
7. Field L. D., Sternhel S., Kalman J.R. *Organic Structures from Spectra*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, **2008**.

Heterocyclization of Allyloxyoding Products of Halogen Substituted Styrenes

G. M. Talybov*

Azerbaijan Technical University, prosp. G. Dzhavida, 25, Baku, 1073 Azerbaijan

**e-mail: ahmed_adna@rambler.ru*

Received February 5, 2021; revised February 25, 2021; accepted February 26, 2021

A method for the synthesis of substituted 1,4-dioxanes based on alkoxyiodination of halogenated styrenes with allyl alcohol in the presence of crystalline iodine, clinoptilolite($\text{NaK})_4\text{CaAl}_6\text{Cl}_{30}\text{O}_{72}$ and heteropolyacid (HPA) $\text{Na}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ in an aqueous medium has been proposed.

Keywords: substituted 1,4-dioxanes, alkoxyiodination, halogenated styrenes, clinoptilolite, heteropolyacids