

# ДИАСТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ 3-[2-ХЛОР-(БРОМ)ФЕНИЛ]-2-МЕТИЛ-2-[(ПРОП-2-ИН-1-ИЛ)-ОКСИ]ОКСИРАНОВ И 5-[3-ХЛОР(БРОМ)ФЕНИЛ]-2,2,4-ТРИМЕТИЛ-4-[(ПРОП-2-ИН-1-ИЛ)]-1,3-ДИОКСОЛАНОВ

© 2023 г. Г. М. Талыбов\*, Н. Я. Ахмедова

Азербайджанский технический университет, Азербайджан, 1073 Баку, просп. Г. Джавида, 25  
\*e-mail: gtalibov61@gmail.com

Поступила в редакцию 20.04.2022 г.

После доработки 10.05.2022 г.

Принята к публикации 13.05.2022 г.

Взаимодействие галогензамещенных бензальдегидов с 3-(1-хлорэтокси)проп-1-ином приводит к диастереоселективному синтезу непредельных эфиров 2-гидроксиоксирана, образование которых подтверждено их реакцией с ацетоном в присутствии  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  с образованием замещенных 1,3-диоксоланов.

**Ключевые слова:** диастереоселективный синтез, галогензамещенные бензальдегиды, 3-(1-хлорэтокси)проп-1-ин, непредельные эфиры 2-гидроксиоксирана, замещенные 1,3-диоксолана

**DOI:** 10.31857/S0514749223050038, **EDN:** DQIERE

## ВВЕДЕНИЕ

Высокая реакционная способность соединений с тройной связью, а также оксиранового кольца предопределяют их широкое применение в различных областях органического синтеза [1] и медицинской химии [2, 3].

Впервые для синтеза пропаргиловых эфиров нами осуществлено взаимодействие 2-оксирановых эфиров с участием карбонильных соединений и  $\alpha$ -галогенэфиров [4].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

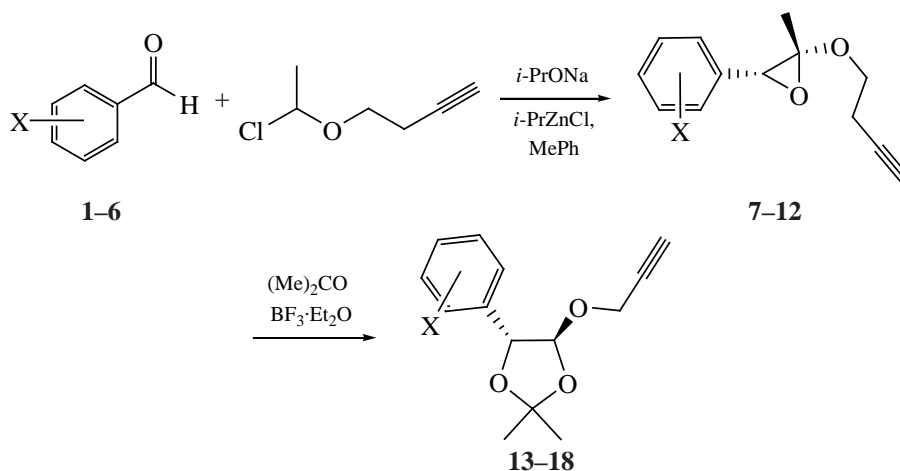
Нами обнаружено, что взаимодействие галогензамещенных бензальдегидов **1–6** с 3-(1-хлорэтокси)проп-1-ином приводит к образованию непредельных эфиров 2-гидроксиоксирана **7–12**. Кроме того, образование эпоксидов **7–12** подтверждено также реакцией с ацетоном в присутствии  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  с образованием замещенных 1,3-диоксоланов **13–18** (схема 1).

В ИК спектрах присутствуют характеристические полосы поглощения валентных колебаний

C–N эпоксидного кольца при 2983–3284  $\text{cm}^{-1}$ , полоса симметричного валентного и пульсационного колебания эпоксидного кольца около 1254  $\text{cm}^{-1}$ , полосы валентных колебаний связи C–C при 945–815  $\text{cm}^{-1}$ , а также при 841–754  $\text{cm}^{-1}$ .

Наиболее интенсивные полосы внеплоскостных деформационных колебаний связи C–H в ИК спектрах для ароматических соединений наблюдаются в интервале частот 887–697  $\text{cm}^{-1}$ , а полосы плоскостных колебаний проявляются в области 1300–1000  $\text{cm}^{-1}$ . Скелетные колебания, включая колебания C–C цикла, поглощают в областях 1608–1585 и 1500–1400  $\text{cm}^{-1}$ . Полосы скелетных колебаний часто проявляются в виде дублетов в зависимости от природы заместителей в кольце. Полосы валентных колебаний C–H в ароматических соединениях наблюдаются при 3100–3000  $\text{cm}^{-1}$ . Слабые полосы составных частот и обертонов проявляются в интервале 2000–1650  $\text{cm}^{-1}$ ; вид этих полос характеризует тип замещения в кольце. Полоса поглощения, которая часто проявляется в спектрах замещенных ароматических соединений

Схема 1



тических соединений при  $600\text{--}420\text{ см}^{-1}$ , относится к вне плоскостным деформационным колебаниям ароматического кольца.

Слабая полоса валентных колебаний связей  $\text{C}\equiv\text{C}$  ацетиленовых соединений наблюдается в области  $2260\text{--}2100\text{ см}^{-1}$ . Валентные колебания связей  $\text{C}\text{--}\text{H}$  в спектрах монозамещенных алкинов проявляются в области  $3333\text{--}3267\text{ см}^{-1}$ . Деформационные колебания  $\text{C}\text{--}\text{H}$  алкинов и их монозамещенных производных дают интенсивную широкую полосу поглощения в области  $700\text{--}610\text{ см}^{-1}$ . Первый обертона деформационного колебания  $\text{C}\text{--}\text{H}$  проявляется в виде малоинтенсивной широкой полосы в области  $1370\text{--}1220\text{ см}^{-1}$ .

Сильное поглощение галогенированных углеводородов обусловлено валентными колебаниями связи углерод–галоген: поглощение связи  $\text{C}\text{--}\text{Cl}$  для соединений **7–9** наблюдается в интервале  $697\text{--}550\text{ см}^{-1}$ , связей  $\text{C}\text{--}\text{Br}$  для соединений **10–12** – при  $693\text{--}694\text{ см}^{-1}$ .

В ИК спектрах последних имеются интенсивные полосы диоксоланового кольца при  $1143$ ,  $1122$ ,  $1053$ ,  $1020\text{ см}^{-1}$ .

Кроме того, образование эпоксидов **7–12** подтверждено также реакцией с ацетоном в присутствии  $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ , в которой образуются замещенные 1,3-диоксоланы **13–18**. В их ИК спектрах последних имеются интенсивные полосы диоксоланового кольца при  $1141$ ,  $1122$ ,  $1053$ ,  $1021\text{ см}^{-1}$  [10]. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  при 1.22 и 1.35 м.д. наблюдаются

синглеты 2 неэквивалентных метильных групп из-за асимметричного атома углерода.

Данные  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии свидетельствуют о том, что в диастереомерах **7–12** константы спин-спинового взаимодействия были равны  $J$  4.83–4.85 Гц протона в положении 3 и метильных протонов в положении 2.

Строение и состав полученных целевых соединений **7–18** подтверждены данными ИК и  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии и элементного анализа.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры соединений в тонком слое сняты на приборе Spesord 75 IR. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  в  $\text{DMCO-}d_6$  записаны на приборе Bruker SF-300 [300.13 ( $^1\text{H}$ ), 75 ( $^{13}\text{C}$ ) МГц] (Германия), внутренний стандарт – ГМДС. Элементный анализ выполнен на приборе EURO EA 3000 (United Kingdom).

Контроль протекания реакций проведен на хроматографе Хромос 1000, колонка  $1\text{ м}\times 3\text{ мм}$ , неподвижная фаза SE-30 (5%), на хроматоне N-AW-DMCS (0.16–0.20 мм) (РФ), рабочая температура  $50\text{--}300^\circ\text{C}$ , детектор пламенно-ионизационный, газ-носитель – гелий. Хроматографическое разделение соединений проведено на колонках с силикагелем MN Kieselgel 60 (0.063–0.2 мкм) (РФ). Все полученные продукты реакции легко отделялись от примесей, чистота продуктов подтверждена методом ЯМР.

Все полученные продукты реакции легко отделялись от примесей и получены с чистотой

99.99%. Синтезированные соединения представляют собой прозрачные жидкости темно-желтого цвета, хорошо растворимые в органических растворителях и нерастворимые в воде, стабильные при хранении при комнатной температуре.

**Соединения 7–12 (общая методика).** В инертной атмосфере азота к 40 мл изопропилового спирта при перемешивании прибавляли 6 г (0.26 г-атом) Na и продолжали перемешивание до полного его растворения. Затем прибавляли 40 мл толуола, 10.4 г (0.1 моль) 3-(1-хлорэтокси)проп-1-ина, 15.1 г (0.15 моль) 2-хлорбензальдегида и в отдельной колбе приготовленную смесь изопропил цинка хлорида (2 ммоль) и диизопропилцинка (2 ммоль) в толуоле (1 мл). При этом температура смеси повышалась до 30–35°C. Смесь перемешивали 12 ч при температуре 75–80°C, охлаждали, промывали водой, органический слой отделяли и сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме. Реакционную смесь отфильтровывали, экстрагировали в 30 мл AcOEt и сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После удаления растворителя при пониженном давлении остаток очищали методом колоночной хроматографии. Элюент – гексан–AcOEt, 8:1 и 4:1. Светло-желтое масло.

**(2R,3R)-3-(2-Хлорфенил)-2-метил-2-[(проп-2-ин-1-ил)окси]оксиран (7).** Выход 11.7 г (65%), т.кип. 94–96°C (2 мм рт.ст.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3286 ( $\equiv$ CH), 3084, 3066, 3032 (оксиран), 3031, 2112 (C $\equiv$ C), 1604, 1491, 1254, 1108 (C–O–C), 984, 770 (Ph), 703, 697, 420. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 1.34 д (3H, CH<sub>3</sub>, <sup>4</sup>J 0.2 Гц), 2.55 т (1H,  $\equiv$ CH, <sup>4</sup>J 2.0 Гц), 4.25 д (2H, OCH<sub>2</sub>C $\equiv$ , <sup>4</sup>J 2.0 Гц), 4.85 т (1H, OCH, <sup>4</sup>J 0.2 Гц), 7.25–7.75 м (4H, Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 25.2 (Me), 56.3 ( $\equiv$ CCH<sub>2</sub>O), 69.4 ( $\equiv$ CH), 75.3 ( $\equiv$ C–CH<sub>2</sub>O), 80.6 (OCH), 92.7 (OCHO), 126.0 (2CH<sub>аром</sub>), 126.8 (2CH<sub>аром</sub>), 126.9 (2CH<sub>аром</sub>), 129.9 (CH<sub>аром</sub>). Найдено, %: C 64.68; H 4.77; Cl 15.64. C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>ClO<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 64.73; H 4.98; Cl 15.92.

**(2R,3R)-3-(3-Хлорфенил)-2-метил-2-[(проп-2-ин-1-ил)окси]оксиран (8)** получен аналогично соединению 7 из 10.4 г (0.1 моль) 3-(1-хлорэтокси)проп-1-ина, 15.1 г (0.15 моль) 3-хлорбензальдегида. Выход 11.6 г (64%), т.кип. 96–98°C (2 мм рт.ст.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3285 ( $\equiv$ CH), 3082, 3065, 3031 (оксиран), 3300 ( $\equiv$ CH), 2110 (C $\equiv$ C), 1608, 1492, 1254, 1107 (C–O–C), 1000, 984, 883,

703, 771 (Ph), 451. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 1.33 д (3H, CH<sub>3</sub>, <sup>4</sup>J 0.2 Гц), 2.52 т (1H,  $\equiv$ CH, <sup>4</sup>J 2.0 Гц), 4.23 д (2H, OCH<sub>2</sub>C $\equiv$ , <sup>4</sup>J 2.0 Гц), 4.84 т (1H, OCH, <sup>4</sup>J 0.2 Гц), 7.22–7.76 м (4H, Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 25.1 (Me), 56.4 ( $\equiv$ CCH<sub>2</sub>O), 69.3 ( $\equiv$ CH), 75.5 ( $\equiv$ C–CH<sub>2</sub>O), 80.5 (OCH), 92.6 (OCHO), 126.1 (2CH<sub>аром</sub>), 126.7 (2CH<sub>аром</sub>), 126.8 (2CH<sub>аром</sub>), 129.7 (CH<sub>аром</sub>). Найдено, %: C 64.61; H 4.74; Cl 15.81. C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>ClO<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 64.73; H 4.98; Cl 15.92.

**(2R,3R)-3-(4-Хлорфенил)-2-метил-2-[(проп-2-ин-1-ил)окси]оксиран (9)** получен аналогично соединению 7 из 13.2 г (0.1 моль) 3-(1-хлорэтокси)проп-1-ина, 15.1 г (0.15 моль) 4-хлорбензальдегида. Выход 11.9 г (68%), т.кип. 93–95°C (2 мм рт.ст.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2983 (оксиран), 3284, ( $\equiv$ CH), 3085, 3063, 3030, 2110 (C $\equiv$ C), 1603, 1491, 1254, 1105 (C–O–C), 1054, 983, 887, 702, 771 (Ph), 698, 420. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 1.33 д (3H, CH<sub>3</sub>, <sup>4</sup>J 0.2 Гц), 2.52 т (1H,  $\equiv$ CH, <sup>4</sup>J 2.0 Гц), 4.24 д (2H, OCH<sub>2</sub>C $\equiv$ , <sup>4</sup>J 2.0 Гц), 4.83 т (1H, OCH, <sup>4</sup>J 0.2 Гц), 7.23–7.76 м (4H, Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 25.1 (Me), 56.2 ( $\equiv$ CCH<sub>2</sub>O), 69.3 ( $\equiv$ CH), 75.4 ( $\equiv$ C–CH<sub>2</sub>O), 80.5 (OCH), 92.6 (OCHO), 126.1 (2CH<sub>аром</sub>), 126.7 (2CH<sub>аром</sub>), 126.7 (2CH<sub>аром</sub>), 129.7 (CH<sub>аром</sub>). Найдено, %: C 64.53; H 4.32; Cl 15.43. C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>ClO<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 64.73; H 4.98; Cl 15.92.

**(2R,3R)-3-(2-Бромфенил)-2-метил-2-[(проп-2-ин-1-ил)окси]оксиран (10)** получен аналогично соединению 7 из 10.4 г (0.1 моль) 3-(2-бромэтокси)проп-1-ина, 15.1 г (0.15 моль) 2-бромбензальдегида. Выход 12.1 г (71%), т.кип. 101–103°C (1 мм рт.ст.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3082, 3063, 3034 (оксиран), 3030 ( $\equiv$ CH), 2110 (C $\equiv$ C), 1603, 1491, 1254, 1107 (C–O–C), 984, 702, 771 (Ph), 698, 420. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 1.31 д (3H, CH<sub>3</sub>, <sup>4</sup>J 0.2 Гц), 2.52 т (1H,  $\equiv$ CH, <sup>4</sup>J 2.0 Гц), 4.23 д (2H, OCH<sub>2</sub>C $\equiv$ , <sup>4</sup>J 2.0 Гц), 4.83 т (1H, OCH, <sup>4</sup>J 0.2 Гц), 7.20–7.77 м (4H, Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 25.1 (Me), 56.2 ( $\equiv$ CCH<sub>2</sub>O), 69.3 ( $\equiv$ CH), 75.4 ( $\equiv$ C–CH<sub>2</sub>O), 80.5 (OCH), 92.6 (OCHO), 126.1 (2CH<sub>аром</sub>), 126.7 (2CH<sub>аром</sub>), 126.8 (2CH<sub>аром</sub>), 129.7 (CH<sub>аром</sub>). Найдено, %: C 53.63; H 4.17; Br 29.84. C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>BrO<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 53.96; H 4.15; Br 29.91.

**(2R,3R)-3-(3-Бромфенил)-2-метил-2-[(проп-2-ин-1-ил)окси]оксиран (11)** получен аналогично

но соединению **7** из 10.4 г (0.1 моль) 3-(3-бромэтокси)проп-1-ина, 15.1 г (0.15 моль) 2-бромбензальдегида. Выход 11.4 г (63%), т.кип. 103–105°C (2 мм рт.ст.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3286 ( $\equiv\text{CH}$ ), 3082, 3066, 3031, 2984 (оксиран), 2110 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1603, 1491, 1300, 1254, 1107 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ), 984, 881, 771 (Ph), 703, 697. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.33 д (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^4J$  0.2 Гц), 2.54 т (1H,  $\equiv\text{CH}$ ,  $^4J$  2.0 Гц), 4.23 д (2H,  $\text{OCH}_2\text{C}\equiv$ ,  $^4J$  2.0 Гц), 4.84 т (1H,  $\text{OCH}$ ,  $^4J$  0.2 Гц), 7.23–7.71 м (4H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 25.2 (Me), 56.3 ( $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$ ), 69.4 ( $\equiv\text{CH}$ ), 75.3 ( $\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ ), 80.6 (OCH), 92.7 (OCHO), 126.0 ( $2\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 126.8 ( $2\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 126.1 ( $2\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 229.4 ( $\text{CH}_{\text{аром}}$ ). Найдено, %: C 53.74; H 4.12; Br 30.04.  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{BrO}_2$ . Вычислено, %: C 53.96; H 4.15; Br 29.91.

**(2R,3R)-3-(4-Бромфенил)-2-метил-2-[(проп-2-ин-1-ил)окси]оксиран (12)** получен аналогично соединению **7** из 10.4 г (0.1 моль) 3-(4-бромэтокси)проп-1-ина, 15.1 г (0.15 моль) 2-бромбензальдегида. Выход 11.7 г (62%), т.кип. 103–105°C (2 мм рт.ст.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2985 (оксиран), 3285, 2112 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 3083, 3065, 3031, 1604, 1491, 1254, 1108 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ), 1000, 983, 887, 771 (Ph), 703, 697. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.33 д (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^4J$  0.2 Гц), 2.54 т (1H,  $\equiv\text{CH}$ ,  $^4J$  2.0 Гц), 4.25 д (2H,  $\text{OCH}_2\text{C}\equiv$ ,  $^4J$  2.0 Гц), 4.83 т (1H,  $\text{OCH}$ ,  $^4J$  0.2 Гц), 7.23–7.76 м (4H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 25.2 (Me), 56.3 ( $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$ ), 69.4 ( $\equiv\text{CH}$ ), 75.3 ( $\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ ), 80.6 (OCH), 92.5 (OCHO), 126.0 ( $2\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 126.8 ( $2\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 126.9 ( $2\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 129.8 ( $\text{CH}_{\text{аром}}$ ). Найдено, %: C 53.87; H 4.12; Br 29.79.  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{BrO}_2$ . Вычислено, %: C 53.96; H 4.15; Br 29.91.

**(4R,5R)-5-(2-Хлорфенил)-2,2,4-триметил-4-[(проп-2-ин-1-ил)]-1,3-диоксолан (13)**. К 2.12 г (0.04 моль) ацетона постепенно прибавляли 5 капель эфира трехфтористого бора, затем небольшими порциями 3.4 г (0.02 моль) соединения **7**, следили за тем, чтобы температура смеси не превышала 40°C. Смесь перемешивали 1.5 ч при 50–60°C, нейтрализовали 5%-ным водным раствором  $\text{NaHCO}_3$ , экстрагировали эфиром, сушили сульфатом натрия. После удаления эфира остаток перегоняли в вакууме. Выход 1.82 г (68%), т.кип. 89–91°C (1 мм рт.ст.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3289 и 2106 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 3087, 3064, 3031, 1607, 1495, 1143, 1122, 1053, 986, 772, 704 (Ph), 1020 (Ht), 1110 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.25 (3H, Me), 1.37 с (3H, Me), 1.95 д (3H, Me,  $^4J$  0.2 Гц), 2.55 т (1H,  $\equiv\text{CH}$ ,  $^4J$  2.0 Гц), 4.21 д (2H,  $\text{OCH}_2\text{C}\equiv$ ,  $^4J$  2.0 Гц), 4.74 д (1H,  $\text{CHO}$ ,  $^4J$  0.2 Гц), 7.34–7.56 м (4H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 17.4 (Me), 22.7 (Me), 24.3 (3H, Me), 58.1 ( $\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.3 ( $\equiv\text{CH}$ ), 74.3 ( $\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ ), 82.3 (OCH), 96.4 (OCHO), 125.0 ( $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 126.8 ( $2\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 127.9 ( $2\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 144.1 ( $\text{CH}_{\text{аром}}$ ). Найдено, %: C 64.22; H 6.43; Cl 12.44.  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{ClO}_3$ . Вычислено, %: C 64.17; H 6.10; Cl 12.63.

Аналогично из реагентов **8–12** олучали соединения **14–18**.

**(4R,5R)-5-(2-Хлорфенил)-2,2,4-триметил-4-[(проп-2-ин-1-ил)]-1,3-диоксолан (14)**. Выход 1.81 г (67%), т.кип. 92–94°C (1 мм рт.ст.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3287, 3086, 3064, 3031, 2105 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 1605, 1495, 1121, 1053, 1021 (Ht), 1101 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ), 986, 771, 704 (Ph). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.24 (3H, Me), 1.36 с (3H, Me), 1.94 д (3H, Me,  $^4J$  0.2 Гц), 2.53 т (1H,  $\equiv\text{CH}$ ,  $^4J$  2.0 Гц), 4.22 д (2H,  $\text{OCH}_2\text{C}\equiv$ ,  $^4J$  2.0 Гц), 4.73 д (1H,  $\text{CHO}$ ,  $^4J$  0.2 Гц), 7.32–7.57 м (4H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 17.3 (Me), 22.5 (Me), 24.2 (3H, Me), 58.1 ( $\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.2 ( $\equiv\text{CH}$ ), 74.4 ( $\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ ), 82.3 (OCH), 96.5 (OCHO), 125.1 ( $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 126.7 ( $2\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 127.8 ( $2\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 144.2 ( $\text{CH}_{\text{аром}}$ ). Найдено, %: C 64.14; H 6.17; Cl 12.34.  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{ClO}_3$ . Вычислено, %: C 64.17; H 6.10; Cl 12.63.

**(4R,5R)-5-(3-Хлорфенил)-2,2,4-триметил-4-[(проп-2-ин-1-ил)]-1,3-диоксолан (15)**. Выход 1.83 г (69%), т.кип. 93–95°C (1 мм рт.ст.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3288 и 2106, ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 3087, 3062, 3031, 1607, 1495, 114122, 1110 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ), 1053, 1021 (Ht), 985, 772, 704 (Ph). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.23 (3H, Me), 1.35 с (3H, Me), 1.94 д (3H, Me,  $^4J$  0.2 Гц), 2.54 т (1H,  $\equiv\text{CH}$ ,  $^4J$  2.0 Гц), 4.22 д (2H,  $\text{OCH}_2\text{C}\equiv$ ,  $^4J$  2.0 Гц), 4.75 д (1H,  $\text{CHO}$ ,  $^4J$  0.2 Гц), 7.35–7.57 м (4H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 17.5 (Me), 22.6 (Me), 24.4 (3H, Me), 58.2 ( $\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.2 ( $\equiv\text{CH}$ ), 74.4 ( $\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ ), 82.3 (OCH), 96.3 (OCHO), 125.0 ( $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 126.6 ( $2\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 127.5 ( $2\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 144.2 ( $\text{CH}_{\text{аром}}$ ). Найдено, %: C 64.45; H 6.24; Cl 12.61.  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{ClO}_3$ . Вычислено, %: C 64.17; H 6.10; Cl 12.63.

**(4R,5R)-5-(2-Бромфенил)-2,2,4-триметил-4-[(проп-2-ин-1-ил)]-1,3-диоксолан (16)**. Выход

1.85 г (72%), т.кип. 97–99°C (1 мм рт.ст.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3289 и 2106 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 3087, 3064, 3031, 1607, 1122, 1053, 1020 (Ht), 1110 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ), 986, 772, 704 (Ph). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.25 (3H, Me), 1.37 с (3H, Me), 1.95 д (3H, Me,  $^4J$  0.2 Гц), 2.55 т (1H,  $\equiv\text{CH}$ ,  $^4J$  2.0 Гц), 4.21 д (2H,  $\text{OCH}_2\text{C}\equiv$ ,  $^4J$  2.0 Гц), 4.74 д (1H,  $\text{CHO}$ ,  $^4J$  0.2 Гц), 7.34–7.56 м (4H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 17.4 (Me), 22.7 (Me), 24.3 (3H, Me), 58.1 ( $\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.3 ( $\equiv\text{CH}$ ), 74.3 ( $\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ ), 82.3 (OCH), 96.4 (OCHO), 125.0 ( $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 126.8 ( $2\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 127.9 ( $2\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 144.1 ( $\text{CH}_{\text{аром}}$ ). Найдено, %: С 55.33; Н 5.24; Br 24.59.  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{BrO}_3$ . Вычислено, %: С 55.40; Н 5.27; Br 24.57.

**(4R,5R)-5-(3-Бромфенил)-2,2,4-триметил-4-(проп-2-ин-1-ил)-1,3-диоксолан (17).** Выход 1.09 г (60%), т.кип. 96–98°C (1 мм рт.ст.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3287 и 2106, ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 3086, 3064, 3031, 1607, 1494, 1143, 1121, 1053, 1020 (Ht), 1110 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ), 986, 772, 704 (Ph). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.23 (3H, Me), 1.35 с (3H, Me), 1.94 д (3H, Me,  $^4J$  0.2 Гц), 2.54 т (1H,  $\equiv\text{CH}$ ,  $^4J$  2.0 Гц), 4.21 д (2H,  $\text{OCH}_2\text{C}\equiv$ ,  $^4J$  2.0 Гц), 4.73 д (1H,  $\text{CHO}$ ,  $^4J$  0.2 Гц), 7.35–7.58 м (4H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 17.4 (Me), 22.7 (Me), 24.3 (3H, Me), 58.2 ( $\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.3 ( $\equiv\text{CH}$ ), 74.4 ( $\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ ), 82.3 (OCH), 96.4 (OCHO), 125.1 ( $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 126.8 ( $2\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 127.9 ( $2\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 144.2 ( $\text{CH}_{\text{аром}}$ ). Найдено, %: С 55.24; Н 5.12; Br 24.57.  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{BrO}_3$ . Вычислено, %: С 55.40; Н 5.27; Br 24.57.

**(4R,5R)-5-(4-Бромфенил)-2,2,4-триметил-4-(проп-2-ин-1-ил)-1,3-диоксолан (18).** Выход 1.88 г (63%), т.кип. 97–99°C (15 мм рт.ст.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3288 и 2105 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 3086, 3063, 3032, 1607, 1494, 1142, 1122, 1052, 1020 (Ht), 1111 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ), 986, 772, 703 (Ph). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.26 (3H, Me), 1.36 с (3H, Me), 1.95 д (3H, Me,  $^4J$  0.2 Гц), 2.54 т (1H,  $\equiv\text{CH}$ ,  $^4J$  2.0 Гц), 4.22 д (2H,  $\text{OCH}_2\text{C}\equiv$ ,  $^4J$  2.0 Гц), 4.73 д (1H,  $\text{CHO}$ ,  $^4J$  0.2 Гц), 7.33–7.57 м (4H, Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 17.5 (Me), 22.7 (Me), 24.4 (3H, Me), 58.1 ( $\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.2 ( $\equiv\text{CH}$ ), 74.3 ( $\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ ), 82.3 (OCH), 96.1 (OCHO), 125.0 ( $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 126.7 ( $2\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 127.8

( $2\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 144.1 ( $\text{CH}_{\text{аром}}$ ). Найдено, %: С 55.41; Н 5.32; Br 24.51.  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{BrO}_3$ . Вычислено, %: С 55.40; Н 5.27; Br 24.57.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Галогензамещенные бензальдегиды взаимодействия с 3-(1-хлорэтокси)проп-1-ином приводит к диастереоселективному синтезу непредельных эфиров 2-гидроксиоксирана и замещенных 1,3-диоксоланов. Спектральные и химические превращения согласуются с предлагаемыми структурами для продуктов рассмотренных превращений.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Талыбов Гюльяхмед Мирахмед оглы, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6251-2974>

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lauder K., Toscani A., Scalacci N., Castagnolo D. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 14091. doi 10.1021/acs.chemrev.7b00343
- Catherine A., Bray T.L., Perez-Lopez A.M., Tan E.H., Rubio-Ruiz B., Baillache D.J., Houston D.R., Salji M.J., Leung H.Y. *J. Med. Chem.* **2022**, *65*, 552–561. doi 10.1021/acs.jmedchem.1c01733
- Ojha R., Chen I.-C., Hsieh C.-M., Nepali K., Lai R.-W., Hsu K.-C., Lin T.E., Pan S.-L., Chen M.-C., Liou J.-P. *J. Med. Chem.* **2021**, *64*, 17824–17845. doi 10.1021/acs.jmedchem.1c00966
- Талыбов Г.М., Джафарова Н.В., Байрамова С.Т. *ЖОрХ.* **2015**, *51*, 1045–1046. [Talybov G.M., Dzhaifarova N.V., Bairamova S.T. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, *51*, 1028–1029.] doi 10.1134/S1070428015070234
- Metin Balci. *Basic  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectroscopy.* Berlin: Elsevier, **2005**.
- Harald Gunther. *NMR Spectroscopy.* Wenham: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2013**.
- Преч Э., Бюльман Ф., Аффельтер К. *Определение строения органических соединений.* М: Мир, **2006**.

# Diastereoselective Synthesis of 3-[2-Chloro(bromo)phenyl]-2-methyl-2-[(prop-2-in-1-yl)oxy]oxiranes and 5-[3-Chloro(bromo)phenyl]-2,2,4-trimethyl-4-[(prop-2-in-1-yl)]-1,3-dioxolane

G. M. Talybov\* and N. Ya. Akhmedova

*Azerbaijan Technical University, prosp. G. Javid, 25, Baku, 1073 Azerbaijan*

*\*e-mail: gtalibov61@gmail.com*

Received September 7, 2022; revised November 1, 2022; accepted November 2, 2022

The interaction of halogen-substituted benzaldehydes with 3-(1-chloroethoxy)prop-1-yne leads to the formation of unsaturated ethers of 2-hydroxyoxirane. The formation of the latter was confirmed by the reaction of the latter with acetone in the presence of  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  with the formation of substituted 1,3-dioxolanes.

**Keywords:** halogenated benzaldehydes, 3-(1-chloroethoxy)prop-1-yne, unsaturated ethers of 2-hydroxyoxirane, substituted 1,3-dioxolanes