

СИНТЕЗ МОНОАЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ α -ГЛИКОЛЕЙ

© 2024 г. Г. М. Талыбов*

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

Поступила в редакцию 01.07.2023 г.

После доработки 12.07.2023 г.

Принята к публикации 14.07.2023 г.

Взаимодействие хлорметил(этил)аллилового эфира с карбонильными соединениями с участием измельченного в мелкую стружку цинка, каталитического количества HgCl_2 в среде этилацетата приводит к хлорметил(этил)аллиловым моноэфирам α -гликолей с умеренным выходом (68.2%).

Ключевые слова: хлорметил(этил)аллиловый моноэфир α -гликолей, карбонильные соединения, стружка цинка

DOI: 10.31857/S0514749224050052 EDN: RDBTQG

ВВЕДЕНИЕ

Аллиловые оксиэфиры, обладающие высоким синтетическим потенциалом за счет имеющихся в их составе 2 неэквивалентных реакционноспособных центров ($\text{HC}=\text{CH}_2$, $\text{C}-\text{OH}$), широко применяются в формировании $\text{C}-\text{C}$ связей, в частности, в синтезе гетероциклических соединений [1–7]. Структурные аналоги аллиловых соединений широко используются в органическом синтезе [8–11], в том числе для получения ценных мономеров для макромолекул [12].

Предложенный нами способ получения соединений с аллиловыми оксиэфирами удобен, так как позволяет достигнуть высоких выходов целевых продуктов. Соединения, имеющие аллильный фрагмент, получают в основном с участием малодоступных металлокомплексных катализаторов [13, 14]. Соединения, содержащие различные реакционноспособные центры ($\text{C}=\text{C}$, OH), представляют значительный интерес для решения задач

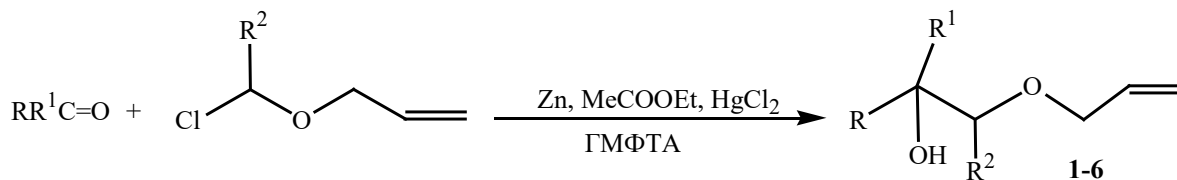
конфигурационного анализа. Установление связи строения молекул с их реакционной способностью позволяет решить задачи их практического применения в промышленных целях. Целью нашей работы являлся синтез хлорметил(этил)аллиловых моноэфиров α -гликолей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Хлорметил(этил)аллиловые моноэфиры α -гликолей были получены нами в результате взаимодействия в инертной атмосфере азота измельченного в мелкую стружку цинка, каталитического количества HgCl_2 , 3-(1-хлорэтокси)проп-1-ена, бензальдегида в безводном бензоле и в гексаметилфосфортриамиде (ГМФТА) (схема).

Образование соединений **1–6** подтверждается спектральными методами. В ИК спектрах присутствуют характеристические полосы поглощения валентных колебаний $\text{O}-\text{H}$ гидроксильных групп при $3598-3603\text{ см}^{-1}$ [14, 15]. Во вторичных спиртах

Схема



$\text{R}=\text{Ph}$ (1-4); $\text{R}^1=\text{H}$ (1, 2, 5, 6), CH_3 (3, 4); $\text{R}^2=\text{H}$ (1, 3, 5), CH_3 (2, 4, 6); R и $\text{R}^1=-(\text{CH}_2)_4-$ (5, 6)

1, 2, 5, 6 плоскостные деформационные колебания О—Н взаимодействуют с веерными колебаниями С—Н, давая 2 полосы: около 1420 и 1330 см⁻¹. Третиные спирты **3, 4**, в которых нет такого взаимодействия, дают в этой области одну полосу, ее положение зависит от прочности водородной связи. В спектре ЯМР ¹H гидроксильные протоны проявляются в области 3.45–3.47 м.д., геминальные протоны групп С²H₂ соединений **1, 3, 5**, также являясь диастереотопными, из-за асимметричного атома углерода С¹ проявляются в протонных спектрах и присутствуют в виде дублета дублетов (АВ-система) в области 3.72–3.96 м. д [16, 17].

Проведение реакции в атмосфере азота исключает гидролиз α-галогенэфира, который легко подвергается разложению во влажном воздухе.

Строение и состав полученных целевых соединений **1–6** подтверждены данными ИК и ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии и элементного анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры соединений в тонком слое сняты на приборе Specord 75 IR. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C в ДМСО-*d*₆ записаны на приборе Bruker SF-300 [300.13 МГц (¹H), 75 МГц (¹³C)] (Германия), внутренний стандарт — ГМДС. Элементный анализ выполнен на приборе EURO EA 3000 (United Kingdom).

Контроль за чистотой полученных соединений осуществлён методом ТСХ на пластинах марки Silufol UV-254, элюент ацетон—гексан, 1 : 1.

Все полученные продукты реакции легко отделялись от примесей и получены с чистотой 99.95%. Синтезированные соединения представляют собой прозрачные жидкости темно-желтого цвета, хорошо растворимые в органических растворителях и нерастворимые в воде, стабильные при хранении при комнатной температуре.

1-Фенил-2-[(проп-2-ен-1-ил)окси]этан-1-ол (1).

В инертной атмосфере азота в круглодонную колбу помещали 1.0 г (0.015 г-атом) измельченного в мелкую стружку цинка, каталитическое количество 0.12 г HgCl₂, 0.6 г (6 ммоль) 3-(1-хлорэтокси)проп-1-ена, 0.5 г (5 ммоль) бензальдегида, 10 мл безводного бензола, 5 мл безводного этилацетата, 1 мл ГМФТА. Реакционную смесь кипятили 4 ч, охлаждали, сливали и отделяли от избытка цинка, гидролизovali 5%-ным раствором соляной кислоты, органический слой отделяли от водного слоя и продукты реакции дважды экстрагировали этилацетатом. Сушили экстракт безводным сульфатом натрия, отгоняли растворитель и продукт перегоняли в вакууме. Выход 1.21 г (68.1%), т.кип. 94–96°C (1 мм рт.ст.). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3603, 3080, 3010, 1640, 1420, 1330, 1270, 1100, 985, 840, 770, 700. Спектр

ЯМР ¹H, δ, м.д.: 4.16 д.д.д (1H, ОСН₂, J 12.15, 1.61, 1.23 Гц), 4.62 д.д (1H, ОСН₂, J 12.15, 5.34 Гц), 4.84 д (1H, СНО, J 14.2 Гц), 5.12 д.д.д (1H, H₂C=, J 9.15, 1.57, 1.23 Гц), 5.32 д.д.д (1H, H₂C=, J 17.21, 1.57, 1.61 Гц), 5.84 д.д.д (1H, ОСН=, J 17.21, 9.15, 5.34 Гц), 3.45 уш.с (1H, OH), 3.76 д.д (1H, СН₂O, J 14.2, 7.2 Гц), 3.96 д.д (1H, СН₂O, J 14.2, 7.2 Гц), 7.15–7.55 м (5H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 72.30 (=C—СН₂O), 117.64 (H₂C=), 134.63 (—HC=), 94.22 (СОН), 124.01 (СН_{аром}), 126.87 (2СН_{аром}), 126.94 (2СН_{аром}), 131.93 (СН_{аром}). Найдено, %: С 74.22; Н 8.03. С₁₁H₁₄O₂. Вычислено, %: С 74.13; Н 7.92.

1-Фенил-2-[(проп-2-ен-1-ил)окси]пропан-1-ол (2).

Получен аналогично соединению **1**, исходя из хлорэтилаллилового эфира и бензальдегида. Выход 1.19 г (67.4%), т.кип. 97–99°C (1 мм рт.ст.). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3599, 3083, 3065, 3030, 1600, 1495, 1420, 1330, 1100, 983, 770, 702. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.07 д (3H, СН₃, J 7.2 Гц), 3.46 уш.с (1H, OH), 4.16 д.д.д (1H, ОСН₂, J 12.15, 1.61, 1.23 Гц), 4.62 д.д (1H, ОСН₂, J 12.15, 5.34 Гц), 5.11 д.д.д (1H, H₂C=, J 9.15, 1.57, 1.23 Гц), 5.31 д.д.д (1H, H₂C=, J 17.21, 1.57, 1.61 Гц), 5.84 д.д.д (1H, ОСН=, J 17.21, 9.15, 5.34 Гц), 4.16 д.к (1H, СНО, J 7.2, 9.7 Гц), 4.84 д (1H, СНО, J 9.7 Гц), 7.15–7.55 м (5H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 72.32 (=C—СН₂O), 94.2 (СОН), 117.63 (H₂C=), 134.63 (HC=), 122.0 (СН_{аром}), 126.8 (2СН_{аром}), 126.9 (2СН_{аром}), 131.9 (СН_{аром}). Найдено, %: С 74.86; Н 8.41. С₁₂H₁₆O₂. Вычислено, %: С 74.97; Н 8.39.

1-Фенил-2-[(проп-2-ен-1-ил)окси]пропан-2-ол (3).

Получен аналогично соединению **1**, исходя из хлорметилаллилового эфира и и ацетофенона. Выход 1.21 г (62.5%), т.кип. 101–102°C (2 мм рт.ст.). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3598, 3085, 3065, 3030, 1600, 1490, 1100, 985, 770, 700. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.02 с (3H, СН₃), 3.46 уш.с (1H, OH), 3.75 д (1H, СН₂O, J 14.2 Гц), 3.94 д (1H, СН₂O, J 14.2 Гц), 4.17 д.д.д (1H, ОСН₂, J 12.15, 1.61, 1.23 Гц), 4.62 д.д (1H, ОСН₂, J 12.15, 5.34 Гц), 5.16 д.д.д (1H, H₂C=, J 9.15, 1.57, 1.23 Гц), 5.31 д.д.д (1H, H₂C=, J 17.21, 1.57, 1.61 Гц), 5.84 д.д.д (1H, ОСН=, J 17.21, 9.15, 5.34 Гц), 7.25–7.75 м (5H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 72.32 (=C—СН₂O), 80.11 (ОСН), 92.3 (ОСНО), 93.28 (СОН), 117.67 (H₂C=), 126.02 (СН_{аром}), 126.81 (2СН_{аром}), 126.94 (2СН_{аром}), 129.93 (СН_{аром}), 134.63 (HC=). Найдено, %: С 74.97; Н 8.39. С₁₂H₁₆O₂. Вычислено, %: С 74.97; Н 8.39.

1-Фенил-2-[(проп-2-ен-1-ил)окси]бутан-1-ол (4).

Получен аналогично соединению **1**, исходя из хлорэтилаллилового эфира и ацетофенона. Выход 1.22 г (62.7%), т.кип. 103–105°C (1 мм рт.ст.). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3598, 3080, 3065, 3010, 1640, 1340, 1270, 1100, 840, 3085, 1490, 985, 770, 700. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.02 с (3H, СН₃), 1.09 д (3H, СН₃, J 7.2 Гц), 3.45 уш.с (1H, OH), 4.15 к (1H, СНО, J 7.2

Гц), 4.17 д.д.д (1H, OCH₂, *J* 12.15, 1.61, 1.23 Гц), 4.62 д.д.д (1H, OCH₂, *J* 12.15, 5.34 Гц), 5.16 д.д.д (1H, H₂C=, *J* 9.15, 1.57, 1.23 Гц), 5.31 д.д.д (1H, H₂C=, *J* 17.21, 1.57, 1.61 Гц), 5.84 д.д.д (1H, OCH=, *J* 17.21, 9.15, 5.34 Гц), 7.25–7.75 м (5H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 72.32 (=C–CH₂O), 117.67 (H₂C=), 134.63 (HC=), 80.12 (OCH), 92.32 (OCHO), 93.25 (COH), 126.05 (CH_{аром}), 126.81 (2CH_{аром}), 126.94 (2CH_{аром}), 129.93 (CH_{аром}). Найдено, %: C 75.71; H 8.83. C₁₃H₁₈O₂. Вычислено, %: C 75.69; H 8.80.

1-Циклогексил-2-[(проп-2-ен-1-ил)окси]этан-1-ол (5). Получен аналогично соединению 1, исходя из хлорметилпропаргилового эфира и цикlopentанона. Выход 1.26 г (68.1 %), т. кип. 68–89°C (1 мм рт.ст.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3603, 3085, 3065, 3030, 3010, 1640, 1420, 1340, 1270, 985, 840, 1100, 985, 770 (Ph), 700. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.15–1.31 м (11H, (CH₂)₅CH), 3.47 уш.с (1H, OH), 3.72 д (1H, CH₂O, *J* 14.2 Гц), 3.92 д (1H, CH₂O, *J* 14.2 Гц), 4.16 д.д.д (1H, OCH₂, *J* 12.15, 1.61, 1.23 Гц), 4.46 д.д.д (1H, OCH, *J* 6.6, 10.1 Гц), 4.61 д.д.д (1H, OCH₂, *J* 12.15, 5.34 Гц), 5.17 д.д.д (1H, H₂C=, *J* 9.15, 1.57, 1.23 Гц), 5.31 д.д.д (1H, H₂C=, *J* 17.21, 1.57, 1.61 Гц), 5.85 д.д.д (1H, OCH=, *J* 17.21, 9.15, 5.34 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 24.12 (2CH₂), 32.54 (2CH₂), 35.11 (CH₂), 72.31 (=C–CH₂O), 117.62 (H₂C=), 134.61 (HC=), 80.41 (OCH), 96.22 (COH), 124.09 (2CH_{аром}), 124.8 (2CH_{аром}), 125.92 (CH_{аром}), 128.93 (CH_{аром}). Найдено, %: C 71.70; H 10.94. C₁₁H₂₀O₂. Вычислено, %: C 71.70; H 10.94.

1-Циклогексил-2-[(проп-2-ен-1-ил)окси]пропан-1-ол (6). Получен аналогично соединению 1, исходя из хлорэтила лилового эфира и цикlopentанона. Выход 1.22 г (67.1%), т. кип. 74–76°C (2 мм рт.ст.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3603, 3085, 3065, 3030, 3010, 1640, 1600, 1490, 1420, 1340, 1270, 1100, 985, 770, 700. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.02 д (3H, CH₃, *J* 7.2 Гц), (1H, CHO, *J* 7.2 Гц), 1.15–1.31 м (11H, (CH₂)₅CH), 3.47 уш.с (1H, OH), 4.14 к (1H, CHO, *J* 9.7 Гц), 4.17 д.д.д (1H, OCH₂, *J* 12.15, 1.61, 1.23 Гц), 4.44 к.д. (1H, OCH, *J* 7.2, 9.7 Гц), 4.62 д.д.д (1H, OCH₂, *J* 12.15, 5.34 Гц), 5.16 д.д.д (1H, H₂C=, *J* 9.15, 1.57, 1.23 Гц), 5.32 д.д.д (1H, H₂C=, *J* 17.21, 1.57, 1.61 Гц), 5.85 д.д.д (1H, OCH=, *J* 17.21, 9.15, 5.34 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 24 (2CH₂), 32 (2CH₂), 35 (CH₂), 72.31 (=C–CH₂O), 80 (OCH), 96.2 (COH), 117.67 (H₂C=), 134.62 (HC=), 124.0 (2CH_{аром}), 124.8 (2CH_{аром}), 125.9 (CH_{аром}), 128.9 (CH_{аром}). Найдено, %: C 72.64; H 11.23. C₁₂H₂₂O₂. Вычислено, %: C 72.68; H 11.18.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описанная реакция является первым примером взаимодействия хлорметил(этил)аллилового эфира с карбонильными соединениями с участием измельченного в мелкую стружку цинка, ката-

литического количества HgCl₂ в среде этилацетата приводит к хлорметил(этил)аллиловым моноэфирам α -гликолей с умеренным выходом. Синтезированные соединения могут представлять интерес как синтон для синтеза хлорметил(этил)аллиловые моноэфиры α -гликолей.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jiang B., Chen Z., Tang X. *Org. Lett.*, **2002**, 4, 3451–3453. doi 10.1021/jo0157324
- Trost, B.M.; Üeiss A.H. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 963–983. doi 10.1002/adsc.200800776
- Anand, N. K; Carriera E.M. *J. Am. Chem. Soc.*; **2001**, 123, 9687–9688. doi 10.1021/ja016378u
- Takita, R; Fukuta Y; Tsuiji R; Ohshima T, Shibasaki M. *Org. Lett.*, **2005**, 7, 1363–1366. doi 10.1021/ol050069h
- Lee, Sang Ick; Kim, Soo Min; Kim, Sun Young; Chung, Young Keun. *Synlett*. **2006**, 14, 2256–2260. doi 10.1039/C7KФ03075B
- Schuler M., Silva F., Bobbio C., Tessier A., Gouverneur V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7927–7930. doi 10.1002/anie.200802162
- Талыбов Г.М. *ЖОрХ*, **2018**, Т54., 11., 1720–1722. [Talybov G.M. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, 54, (11), 1739–1741. doi 10.1134/S1070428018110210
- Tejedor D., Méndez-Abt G., Cotos L., García-Tellado F. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 42 (2), 1–12. doi 10.1021/ja01583a054
- Su Ch., Williard P.G. *Org. Lett.* **2010**, 12 (23), 5378–5381. doi 10.1021/ol102029u
- Huang G., Ke M., Tao Yu., Chen F., *J. Org. Chem.* **2020**, 85 (8), 5321–5329. doi 10.1021/acs.joc.0c00004
- Asako S., Ilies L., Nakamura E., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (47), 17755–17757. doi 10.1021/ja4106368
- Wimmer F.P., Caporaso L., Cavallo L., Mecking S., Falivene L. *Macromolecules*. **2018**, 51 (12), 4525–4531. doi 10.1021/acs.macromol.8b00783
- Funicello M., Chiumminto L., Lupattelli P., Tramuto-la F. *Synth. Commun.* **2015**, 45, 1799–1814. doi 10.1080/00397911.2015.1049274

14. Yoshida M., Yano S., Hara S. *Synthesis*. **2016**, 48, 177559–17757. doi 10.1021/ja4106368
15. Сильверстейн Р., Басслер Г., Морил Т. *Спектроскопическая идентификация органических соединений*. М: Мир, **1977**, 590.
16. Ионин Б.И., Ершов Б.А., Кольцов А.И. *ЯМР-спектроскопия в органической химии*. Л: Химия, **1983**, 271.
17. Преч Э., Бюльман Ф., Аффольтер К. *Определение строения органических соединений*. М: Мир, **2006**, 438.

Synthesis of α -Glycol Monoallyl Ethers

G. M. Talybov*

Azerbaijan Technical University, prosp. G. Javida, 25, Baku, AZ 1073 Azerbaijan
*e-mail: gtalibov61@gmail.com

Received July 1, 2023; revised July 12, 2023; accepted July 14, 2023

The interaction of chloromethyl(ethyl)allyl ether with carbonyl compounds, with the participation of zinc ground into small shavings, catalytic amounts of HgCl_2 in ethyl acetate, leads to chloromethyl(ethyl)allyl monoethers of α -glycols in moderate yield (68.2%).

Keywords: chloromethyl(ethyl)allyl monoether of α -glycols, carbonyl compounds, zinc shavin