

## Региоселективное алкоксигалогенирование бензофурана непредельными C<sub>3</sub>-спиртами

Хабибова А. К.<sup>1</sup>, Курбанова Р. В.<sup>2</sup>, Байрамова С. Т.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Хабибова Алмас Кудрат кызы / Khabibova Almas Gudrat - кандидат химических наук, доцент;

<sup>2</sup>Курбанова Рена Вагиф кызы / Kurbanova Rena Vaqif - кандидат химических наук, доцент;

<sup>3</sup>Байрамова Самира Туфан кызы / Bayratova Samira Tufan - младший научный сотрудник,  
кафедра химии и технологии неорганических веществ,

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, г. Баку, Азербайджанская Республика

**Аннотация:** осуществлена реакция алкоксигалогенирования бензофурана. В качестве исходных продуктов использованы непредельные C<sub>3</sub>-спирты аллиловый и пропаргиловый спирт. Алкоксиодирование бензофурана проведено с участием кристаллического иода и оксида ртути. Для получения β-бромэфиров проведена реакция с участием бромсукцинимид. Строение полученных галогенэфиров подтверждено методами ИК и ЯМР спектроскопии. Установлено, что реакция алкоксигалогенирования бензофурана идет региоселективно.

**Ключевые слова:** бензофуран, пропаргиловый спирт, аллиловый спирт, алкоксигалогенирование, оксид ртути, бромсукцинимид.

УДК 661.723

Проведена реакция алкоксигалогенирования бензофурана непредельными C<sub>3</sub>-спиртами с использованием бромсукцинимид (БСИ) а также кристаллическим иодом в присутствии оксида ртути. Установлено, что алкоксигалогенирование по двойной связи фуранового кольца бензофурана идет региоселективно.

Известны научные работы в области алкоксигалогенирования соединений с двойной связью непредельными спиртами [1-3].

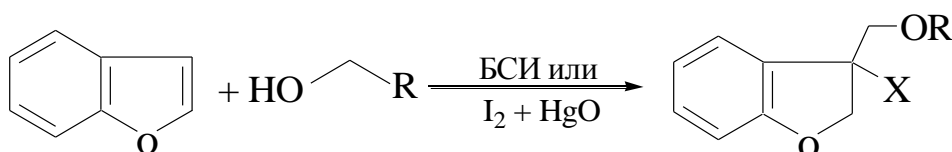
Полученные соединения, имеющие в своем составе, такие потенциальные реакционноспособные центры как непредельные связи и атомы галогена являются объектами различных химических превращений.

В другом аспекте, соединения, содержащие одновременно ароматическое кольцо и атом галогена, а также непредельные связи могут быть использованы как антимикробные присадки в смазочных маслах и топливах [4].

Алкоксибромированием бензофурана непредельными C<sub>3</sub>-спиртами и БСИ нами получены бромэфиры (1, 3), а с участием кристаллического иода и оксида ртути – иодэфиры (2, 4).

Реакция алкоксиодирования проведена в мольном соотношении бензофуран: непредельные C<sub>3</sub>-спирты – 1:0,75 при температуре - 5°C, в присутствии оксида ртути (0,25 моль) в течение 1 часа. Выход составляет 83 %. Не вошедшей в реакцию иод устраняется обработкой с использованием тиосульфата натрия.

Алкоксибромирование проведено действием на бензофуран непредельным спиртом и БСИ.



X = Br (1,3), I (2,4)

R = CH=CH<sub>2</sub> (1,4), C≡CH (2,3)

Синтезированные соединения (1-4) беловатые кристаллические вещества. Их строение подтверждено методами ИК - и ЯМР-спектроскопии.

### Экспериментальная часть

ИК-спектр синтезированных соединений зафиксировано в тонком слое прибора Spekord 75-ИК. ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C зафиксировано на приборе Vuker-AM с рабочей частотой 300 МГц, внутренний стандарт HMDS, растворитель CDCl<sub>3</sub>. CCl<sub>4</sub>.

**1-Аллилокси-2-бромбензофуран.** К охлажденной до -5°C смеси 38,4г (0,32 моль) бензофурана и 18 г. (0,32 моль) аллилового спирта постепенно подается 26 г. (0,32 моль) БСИ с такой скоростью, чтобы температура не превышала 0°C. Затем перемешивание продолжали в течение 3 часов при комнатной температуре. Образовавшийся, сукцинимид отфильтровывают к остатку, добавляют раствор NaOH (15 г.

в 100 мл. воды), обрабатывают диэтиловым эфиром и сушат  $\text{CaCl}_2$ . После удаления эфира перегонкой под вакуумом получено 48,2 г. (62%) вещества (1).  $T_{\text{пл}}-132-133^{\circ}\text{C}$ .

ИК-спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1105 (C-O-C), 623 (C-Br), 824-850, 1273, 1340-1360, 1632, 3010, 3082 ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 3,71 м. (2H,  $\text{CH}_2$ ), 4,45 м. (1H,  $\text{CHBr}$ ), 5,1 д. (1H,  $\text{CHO}$ ) 7,15 м. (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7,35 м. (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 4,00 д.д. (2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^3\text{J}$  5.67 и  $4\text{J}$  1.47 Гц), 5,17 д.д. (1 H.  $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ ,  $\text{J}^{\text{вин}} 10.37$ .  $^2\text{J} = ^4\text{J}$  1.57 Гц). 5.26 д.д.д. (1H,  $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ ,  $\text{J}^{\text{транс}} 17.31$  и  $^2\text{J} = ^4\text{J}$  1.66 Гц), 5,89 д.д.т. (1H,  $\text{CH}=\text{}$ ,  $\text{J}^{\text{вин}} 10.37$ ,  $^2\text{J} = ^4\text{J}$  1.57 или  $\text{J}^{\text{транс}} 17.3$  Гц). Спектр  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 42.7, 43.9, 66.2, 72.3 ( $=\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ ), 117 ( $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ ), 124.8, 132.1, 133.0, 128.4, 134( $-\text{HC}=\text{}$ ), 139.9, 141.0.

Найдено, % С 49.42, Н 4.56, Br 32.92.  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{BrO}_2$ . Вычислено, % С 50.52; Н 4.25; Br 33.11.

**1-Пропаргилокси-2-бромбензофуран (2)** получен аналогично из бензофурана, пропаргилового спирта и БСИ.  $T_{\text{пл}} 122-123^{\circ}\text{C}$  (из этанола) ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):

ИК спектр  $\text{cm}^{-1}$  1110(C-O-C), 525 (C-J), 2110 или 3330 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 2.5 т. (1H,  $\equiv\text{CH}$ ,  $^4\text{J}$  2Гц), 3.75 м. (2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.01 д. (2H,  $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$ ,  $^4\text{J}$  2 Гц), 4.4 м. (1H,  $\text{CH}$ ), 5.16 д. (1H,  $\text{CH}$ ), 7.15 м. (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.35 м. (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). Спектр  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.): 42.7, 43.9, 56.1 ( $=\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ ), 66.2, 70 ( $\equiv\text{CH}$ ), 80 ( $\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ ), 124.8, 128.4, 132.1, 133.0, 139.9, 141.0.

Найдено, % С 49,83, Н 3.76, Br 33.19.  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BrO}_2$ . Вычислено, % С 45.80; Н 3.86; Br 33.38.

**1-Аллилокси-2-иодбензофуран (3)**, К охлажденной ( $-5-0^{\circ}\text{C}$ ) и интенсивно перемешиваемой смеси и 35,44 г. (0,3 моль) бензофурана и 16,8 г. (0,3 моль) пропаргилового спирта добавлено 3,2 г. (0,01 моль) оксида ртути, а затем по порциям (по одному грамму) 9 г. (0,03 моль) мелкоизмельченных кристаллов иода.

После добавления всех кристаллов иода перемешивание продолжали при комнатной температуре в течение 2-2,5 часов. Затем смесь обрабатывали  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и отфильтровали. Остаток перегоняли в вакууме.  $T_{\text{пл}}$  полученного продукта  $147-148^{\circ}\text{C}$  (из этанола)

ИК – спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 523 (C-J), 1100(C-O-C), 844-858, 1273, 1340-1360, 1632, 3010, 3082 ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 3,76 м. (2H,  $\text{CH}_2$ ), 4,55 м. (1H,  $\text{CHBr}$ ), 5,21 д (1H,  $\text{CHO}$ ), 4,08 д.д. (2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^3\text{J}$  5,67 и  $^4\text{J}$  1,47 Гц), 5,19 д.д.т. (1H,  $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ ,  $\text{J}^{\text{вин}} 10.37$ ,  $^2\text{J} = ^4\text{J}$  1.57 Гц), 5.26 д.д.т. (1H,  $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ ,  $\text{J}^{\text{транс}} 17.31$  и  $^2\text{J} = ^4\text{J}$  1.66 Гц), 5.89 д.д.т. (1H,  $\text{CH}=\text{}$ ,  $\text{J}^{\text{вин}} 10.37$ ,  $^2\text{J} = ^4\text{J}$  1.57 и  $\text{J}^{\text{транс}} 17.31$  Гц), 7.35 м. (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.65 м. (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 42.7, 43.9, 66.2, 72.3 ( $=\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ ), 117 ( $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ ), 124.8, 132.1, 133.0, 123.4 134( $-\text{HC}=\text{}$ ), 139.9 141.0.

Найдено, %: С 41.55, Н 3.48, I 43.94.  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{IO}_2$ . Вычислено, %: С 41.25; Н 3.36; I 43.77.

**1-Пропаргилокси-2-иодбензофуран (4)** получен по методике получения вещества (2) из бензофурана и пропаргилового спирта.  $T_{\text{пл}} 141-142^{\circ}\text{C}$  (из этанола).

ИК спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 570 (C-J), 1100 (C-O-C), 2110 и 3320 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 2.51 т (1H,  $\equiv\text{CH}$ ,  $^4\text{J}$  2Гц), 3.74 м. (2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.01 д. (2H,  $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$ ,  $^4\text{J}$  2Гц), 4.4 м. (1H,  $\text{CH}$ ), 5.1 д. (1H,  $\text{CH}$ ), 7.15 м. (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.35 м. (2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 42.7, 43.9, 56.01 ( $=\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ ), 66.2, 78 ( $\equiv\text{CH}$ ), 81 ( $\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ ), 126.8, 129.4, 133.0, 134.1, 139.9, 141.0.

Найдено, %: С 41.70, Н 3.15, I 44.09.  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{IO}_2$ . Вычислено %: С 41,95; Н 3.70; I 44.25.

### Литература

1. Талыбов Г. М., Караев С. Ф., Мехтиева В. З. Иодалкоксилирование циклогексана аллиловым и пропаргиловым спиртами. Ж. орг. хим.-2001. т. 37.-Вып. 4. С. 634.
2. Талыбов Г. М., Мехтиева В. З., Алиев С. Г. Иодалкоксилирование несимметричных олефинов пропинолом. «Тонк. Орг. Синтез и катализ». Мат.междун. конф.-2002. - Баку, АДНА. С. 53-54.
3. Талыбов Г. М., Караев С. Ф., Мехтиева В. З. Синтез и свойства ацетиленовых иодэфиров. Тез. докл. XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии-Казань. - 2003. С. 389.
4. Караев С. Ф., Талыбов Г. М., Мамедова П. Ш., Мехтиева В. З. Пропаргиловые  $\beta$ -галогенэфиры-новые антимикробные присадки к смазочным маслам. Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2008, № 3-4 (35-36), С. 294-297.