

УДК 547.32+547.8

ИОДАЛКОКСИЛИРОВАНИЕ 3-ОРГАНИЛОКСИ-1-ПРОПЕНОВ ПРОПЕНОЛОМ И ТРАНСФОРМАЦИЯ АДДУКТОВ В ПРОИЗВОДНЫЕ 1,4-ДИОКСАНА

М.А.Акперова, Г.М.Талыбов, С.Ф.Караев

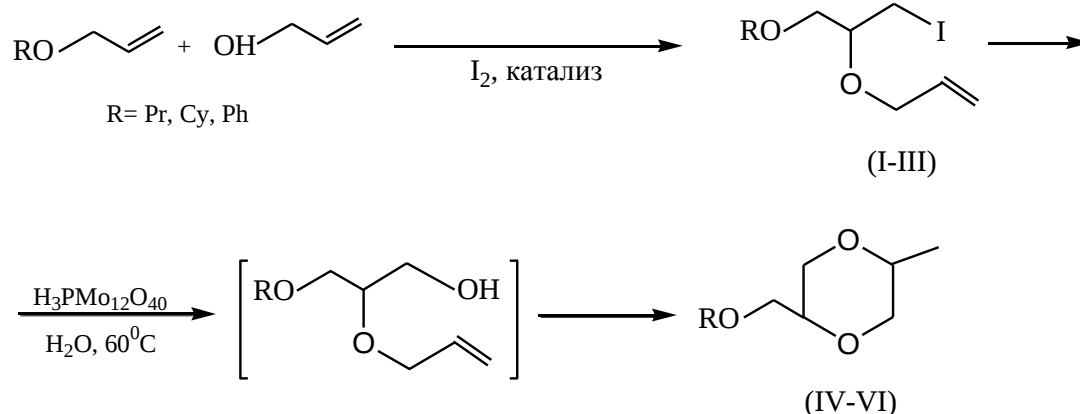
Азербайджанская государственная нефтяная академия
e-mail: ihm@adna.baku.az

Трехкомпонентное взаимодействие иода, пропенола и 3-органилокси-1-пропена в присутствии природного цеолита приводит к образованию соответствующих аллиловых эфиров 1-иод-3-органилокси-2-пропанолов с выходом 64-73%. Гидролиз последних в присутствии гетерополиокислоты ($H_3PMo_{12}O_{40}$) сопровождается внутримолекулярным О-Н присоединением к двойной связи с замыканием диоксанового гетероцикла.

Ключевые слова: природный цеолит, аллиловый эфир, иодалкоксилрование, гидролиз, фосформолибденовая гетерополиокислота

Замещенные 1,4-диоксаны являются эффективными ингибиторами кислотной коррозии стали [1,2]. Логично предположить, что введение алкоксизаместителя в структуру этих гетероциклов будет способствовать усилению их ингибиторного эффекта за счет несвязанных р-электронов атома кислорода [3]. Поэтому синтез подобных соединений весьма привлекателен.

2-Метил-5-органилоксиметилзамещенные 1,4-диоксаны синтезированы нами путем каталитического (природный цеолит) иодалкоксилрования 3-органилокси-1-пропенов иодом и аллиловым спиртом с последующим гидролизом полученных аддуктов в присутствии гетерополиокислоты ($H_3PMo_{12}O_{40}$). При этом гидролиз сопровождается внутримолекулярным О-Н присоединением к кратной связи с замыканием диоксанового гетероцикла



Строение полученных соединений подтверждено спектрами ПМР- и ИК-поглощения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры соединений в микрослое и в таблетках с KBr сняты на приборе Specord-75. Спектры ЯМР 1H веществ в растворе $CDCl_3$ записаны на приборе

«Bruker SP-400» (400. 134 МГц), внутренний стандарт-ГМДС.

Исходные 3-органилокси-1-пропены получены нами по описанной методике [4].

Их константы соответствовали литературным данным.

1-Иод-2-аллилокси-3-пропоксипропан (I). В охлажденную ($-5 \pm 0^{\circ}\text{C}$) и интенсивно перемешиваемую смесь из 14.5 г (0.25 моль) аллилового спирта и 25 г (0.2 моль) 3-пропоксид-1-пропена добавляли 2.6 г клиноптилолита $(\text{NaK})_4\text{CaAl}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}$, затем порциями (по 1 г) 30.5 г (0.12 моль) мелкорастертого кристаллического иода. Перемешивание продолжали при комнатной температуре еще 3-4 ч, затем смесь фильтровали, фильтрат промывали раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и экстрагировали эфиром. Экстракт сушили CaCl_2 , эфир удаляли, остаток перекристаллизовывали. Получено 51.1 г (72 %) вещества (I) с т. пл. $60-61^{\circ}\text{C}$ (из гептана). Найдено, %: С 38.00, Н 6.06, I 44.60. $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{IO}_2$. Вычислено, %: С 38.04, Н 6.03, I 44.66. ИК (ν , см^{-1}): 660 (С-I), 840-850, 1270, 1340-1360, 1640, 3010, 3080 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$). ЯМР (δ , м.д.): 1.25 т (3H, CH_3 , $J=7.2$ Гц), 1.45 м (2H, CH_2), 3.62 дт (1H, CH_2O , $J=14.2$, 7.2 Гц), 3.96 дт (1H, CH_2O , $J=14.2$, 7.2 Гц), 3.64 дд (1H, CH_2O , $J=14.2$, 7.2 Гц), 3.92 дд (1H, CH_2O , $J=14.2$, 7.2 Гц), 3.28 дд (1H, $J=10.3$, 3.8, CH_2I), 3.41 дд (1H, $J=10.3$, 5.8, $\text{ЖЩ}_2\text{I}$), 4.43 дд (1Щ, ЖЩ , $J=5.8$ Гц), 4.00 дд (2Щ, $\text{ЖЩ}_2\text{O}$, $^3J=5.67$ и $^4J=1.47$ Гц), 5.17 ддт (1Щ, $\text{Щ}_2\text{Ж}$, $J_{\text{щс}}=10.37$, $^2J=1.57$ Гц), 5.26 ддд (1Щ, $\text{Щ}_2\text{C}$, $J_{\text{транс}}=17.3$ и $^2J=^4J=1.66$ Гц), 5.89 ддт (1Щ, ЩC , $J_{\text{щс}}=10.37$, $^2J=^4J=1.57$ и $J_{\text{транс}}=17.31$ Гц).

Аналогично, исходя из:

3-циклогексидокси-1-пропена, аллилового спирта и кристаллического иода, получен **1-иод-2-аллилокси-3-циклогексидоксипропан (II)** с выходом 64 %, т.пл. $67-68^{\circ}\text{C}$ (из гептана). Найдено, %: С 44.40, Н 6.57, I 39.10. $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{IO}_2$. Вычислено, %: С 44.46, Н 6.53, I 39.14;

3-фенокси-1-пропена, аллилового спирта и кристаллического иода, получен **1-иод-2-аллилокси-3-феноксипропан (III)** с выходом 73%, Ткип. 122°C (2 мм рт. ст.), d_4^{20} 1.4900, n_D^{20} 1.5390. M_{R_D} 66.86, выч. 66.53. Найдено, %: С 45.33, Н 4.72, I 39.91. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{IO}_2$. Вычислено, %: С 45.30, Н 4.75, I 39.89.

2-Метил-5-пропоксиметил-1,4-диоксан (IV). К перемешиваемой смеси, состоящей из 1.2 г $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ и 10 мл воды, в течение получаса добавляли 14.2 г (0.05 моль) соединения (I) в 10 мл ТГФ. Температуру смеси постепенно повышали до $50-60^{\circ}\text{C}$, поддерживая в течение 1 часа. После охлаждения смесь промывали раствором соды (0.05 моль) и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, экстрагировали эфиром и сушили MgCO_3 . Вакуумной перегонкой выделено 6.62 г (76%) вещества (IV) с т. кип. $50-51^{\circ}\text{C}$ (1 мм рт. ст.), d_4^{20} 1.0159, n_D^{20} 1.4682. M_{R_D} 47.14, выч. 47.18. Найдено, %: С 62.00, Н 10.43. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 62.04, Н 10.41. ИК (ν , см^{-1}): 1080 и 1100 (С-О-С). ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1.27 т (3H, CH_3 , $J=7.2$ Гц), 1.43 м (2H, CH_2), 3.41-3.48 м (6H, $3\text{CH}_2\text{O}$), 1.33 д (3H, CH_3 , $J=5.8$ Гц), 4.52 м (1H, CHO).

Аналогичным путем получены:

2-Метил-5-циклогексидоксиметил-1,4-диоксан (V). Выход 84%, т. кип. $66-68^{\circ}\text{C}$ (1 мм рт. ст.), d_4^{20} 1.0276, n_D^{20} 1.4730. M_{R_D} 57.84, выч. 58.92. Найдено, %: С 67.23, Н 10.38. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 67.26, Н 10.35.

2-Метил-5-феноксиметил-1,4-диоксан (VI). Выход 81%, т. кип. $85-86^{\circ}\text{C}$ (1 мм рт.ст.), d_4^{20} 1.0932, n_D^{20} 1.5283. M_{R_D} 58.12, выч. 57.75. Найдено, %: С 69.18, Н 7.76. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 69.21, Н 7.74.

ЛИТЕРАТУРА

1. Garayev S.F. / Science Without Borders. Transaction of the International Academy of Science. Vol.1. 2003/2004. Baku-Innsbruck. P.306-314.
2. Garayev S.F., Talybov G.M. // 3rd International Symposium on Hydrocarbons and Chemistry, Ghardaia. Algeria. 2006. P.95.
3. Garayev S.F., Talybov G.M. // Science Without Borders. Transaction of the International Academy of Science.

Vol.3. 2007/2008. Innsbruck. P.492-503.

4. Ибрагимов И.И., Тарасов В.А., Алиев А.Г., Беляева В.И. //Ж. Орг. хим. 1991.Т.27. №8. С.1600-1604.

3-ORQANİLOKSİ-1-PROPENLƏRİN PROPENOLLA YODALKOKSİLLƏŞMƏSİ VƏ ADDUKTLARIN 1,4-DİOKSANIN TÖRƏMƏLƏRİNƏ TRANSFORMASIYASI

M.Ə.Əkbərova, G.M.Talıbov, S.F.Qarayev

Təbii seolitin iştirakilə yod, propenol və 3-orqaniloksi-1-propenin üçkomponentli qarşılıqlı təsiri 64-73% çıxımla 1-yod-3-orqaniloksi-2-propanolların müvafiq allil efirlərini əmələ gətirir. Heteropoliturşuların ($H_3PMo_{12}O_{40}$) iştirakilə sonuncuların hidrolizi nəticəsində OH-ın ikiqat rabitəyə molekul daxili birləşməsi hesabına zəncir qapanaraq dioksan heterotsiklini əmələ gətirir.

IDOALKOXYLATION OF 3-ORGANYLOXY-1-PROPENS BY PROPENOL AND TRANSFORMATION OF ADDUCTS INTO 1,4-DIOXANE-DERIVATIVES

M.A.Akperova, G.M.Talybov, S.F.Garayev

Three-component interaction of iodopropenol with 3-organyloxy-1-propene in the presence of natural seolite leads to the formation of corresponding allyl ethers of 1-iodo-3-organyloxy-2-propanols with yield 64-73%. Hydrolysis of the latter in the presence of heteropolyacid ($H_3PMo_{12}O_{40}$) is accompanied by intramolecular O-H addition to the double bond by closing the dioxane heterocycle.