

РЕГИОСЕЛЕКТИВНЫЕ РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНИДОВ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА С АЛЛИЛБЕНЗОЛОМ

¹Мусалов М.В., ¹Мусалова М.В., ¹Потапов В.А., ¹Амосова С.В.

¹Иркутский институт химии имени А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, e-mail: musalov_maxim@irioch.irk.ru

На основе реакций тетрагалогенидов теллура и дигалогенидов селена с аллилбензолом разработаны эффективные региоселективные способы получения ранее неизвестных функциональных халькогенорганических соединений - продуктов присоединения по правилу Марковникова. Реакция тетрахлорида теллура с аллилбензолом в среде четыреххлористого углерода приводит к 2-хлор-3-фенилпропилтеллуртрихлориду с выходом 95%. В аналогичных условиях реакция тетрабромид теллура с аллилбензолом практически не идет. Однако при приведении процесса в среде этилацетата реакция приводит к 2-бром-3-фенилпропилтеллуртрибромиду. На основе реакций дигалогенидов селена с аллилбензолом разработаны региоселективные способы получения продуктов присоединения по правилу Марковникова, бис(2-галоген-3-фенилпропил)селенидов. Получены данные, позволяющие утверждать, что реакции дигалогенидов селена протекают через образование промежуточных продуктов присоединения против правила Марковникова (кинетические продукты), которые изомеризуются в термодинамически более устойчивые продукты присоединения по правилу Марковникова.

Ключевые слова: аллилбензол, дигалогениды селена, метанол, региоселективная реакция, тетрагалогениды теллура.

REGIOSELECTIVE REACTIONS OF SELENIUM ANF TELLURIUM HALIDES WITH ALLYLBENZENE

¹Musalov M.V., ¹Musalova M.V., ¹Potapov V.A., ¹Amosova S.V.

¹A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Division of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, e-mail: musalov_maxim@irioch.irk.ru

Effective regioselective methods for preparation of earlier unknown compounds, addition products according to the Markovkov rule, based on the reactions of tellurium tetrahalides and selenium dihalides with allylbenzene have been developed. The reaction of tellurium tetrachloride with allylbenzene in carbon tetrachloride led to 2-chloro-3-phenylpropyltellurium trichloride in 95% yield. Under the same conditions, tellurium tetrabromide does not react with allylbenzene, however, this reaction proceeds in ethyl acetate to lead to 2-bromo-3-phenylpropyltellurium tribromide. The regioselective methods for preparation of addition products according to the Markovkov rule, bis(2-halo-3-phenylpropyl)selenides, have been developed based on the reactions of selenium dihalides with allylbenzene. The obtained data allow to state that the reactions of selenium dihalides proceed via the formation of intermediate anti-Markovnikov products (kinetic products), which undergo isomerization to thermodynamically more stable Markovnikov products.

Keywords: allylbenzene, selenium dihalides, methanol, regioselective reaction, tellurium tetrahalides.

В последнее время большое внимание привлекают синтетические возможности новых электрофильных реагентов, дихлорида и дибромид селена [1-10], которые являются более селективными по сравнению с используемыми ранее тетрагалогенидами селена [10]. Например, реакции дихлорида и дибромид селена с ацетиленом протекают как стереоселективное *анти*-присоединение с образованием *E,E*-бис(2-галогенвинил)селенидов с выходами, близкими к количественным, в то время как присоединение к ацетилену тетрагалогенидов селена приводит, наряду с *E,E*-бис(2-галогенвинил)селенидами, к продуктам их галогенирования по одной двойной связи [10].

Присоединение дигалогенидов селена к двойной связи в большинстве случаев протекает региоселективно, причем значительное влияние на направление реакции может оказать природа заместителя при двойной связи. В реакциях дигалогенидов селена с дивинилсульфидом и дивинилселенидом образуются продукты присоединения по правилу Марковникова, 2,6-дигалоген-1,4-тиаселенаны и -диселенаны, которые претерпевают перегруппировку и превращаются в термодинамически более устойчивые 1,3-тиаселеноланы и -диселеноланы [1; 2; 6; 8]. В отличие от винилсульфидов двойная связь в винилсульфонах дезактивирована к электрофильному присоединению за счет сильного электроноакцепторного эффекта сульфонильной группы. В реакциях дигалогенидов селена с дивинилсульфоном, которые протекают медленнее, чем с дивинилсульфидом, селен присоединяется преимущественно в α -положение двойной связи с образованием 4- и 5-членных гетероциклов [9].

Влияние такой сильной электроноакцепторной группы, как карбонильная, приводит к образованию продуктов присоединения против правила Марковникова - это наблюдается в реакции дигалогенидов селена с метилвинилкетонем [4].

Материалы и методы исследования

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на приборе Bruker DPX-400 (рабочие частоты 400.13, и 100.61 МГц соответственно) в CCl_4 , внутренний стандарт – ГМДС. Элементный анализ выполнен на приборе Thermo Finigan EA 1112.

Типичная методика. Синтез 2-хлор-3-фенилпропилтеллуртрихлорида (II). К смеси 0.54 г (2 ммоль) TeCl_4 и 50 мл CCl_4 прибавили раствор 0.24 г (2 ммоль) аллилбензола в 5 мл CCl_4 и перемешивали смесь 60 часов при комнатной температуре. Отгоняли растворитель на ротаторном испарителе, остаток промыли холодным гексаном и сушили в вакууме. Получили 0.74 г (выход 95%) 2-хлор-3-фенилпропилтеллуртрихлорида (II).

2-Хлор-3-фенилпропилтеллуртрихлорид (II). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.75-2.82 м (1H, CH_2Ph), 3.35 м (1H, CH_2Ph), 3.79-3.83 м (1H, CH_2Te), 4.00 м (1H, CH_2Te), 5.14-5.17 м (1H, CHCl), 7.28-7.37 м (5H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 44.10 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph}$), 60.40 (CHCl), 69.00 (CH_2TeCl_3), 126.57 (C_6H_5), 128.12 (C_6H_5), 129.23 (C_6H_5), 137.00 (C_6H_5). Найдено, %: C 28.04; H 2.78; Cl 36.36. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{Te}$. Вычислено, %: C 27.89; H 2.60; Cl 36.59.

2-Бром-3-фенилпропилтеллуртрибромид (III). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.23-2.27 м (1H, CH_2Ph), 2.54 м (1H, CH_2Ph), 3.24-3.26 м (1H, CH_2Te), 3.77-3.97 м (1H, CH_2Te), 4.90-4.98 м (1H, CHBr), 7.14-7.32 м (5H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 43.32 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph}$), 46.41 (CHBr), 52.57 (CH_2TeBr_3), 126.81 (C_6H_5), 128.40 (C_6H_5), 129.16 (C_6H_5), 139.69 (C_6H_5). Найдено, %: C 18.94; H 1.66; Br 56.82. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{Te}$. Вычислено, %: C 19.12; H 1.78; Br 56.53.

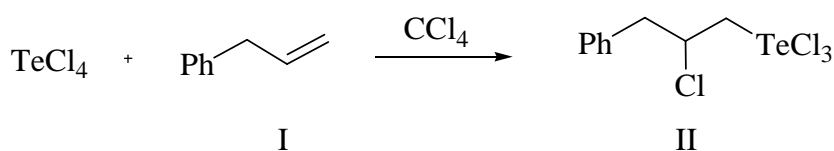
Бис(2-хлор-3-фенилпропил)селенид (VI). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.74-2.77 м (1H, CH_2Ph), 3.09-3.13 м (1H, CH_2Ph), 3.19-3.23 м (1H, CH_2Se), 3.32-3.34 м (1H, CH_2Se), 3.94-4.04 м (1H, CHCl), 7.10-7.25 м (5H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 38.31 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph}$), 44.30 (CH_2Se), 62.05 (CHCl), 126.42 (C_6H_5), 128.02 (C_6H_5), 128.92 (C_6H_5), 136.92 (C_6H_5). Найдено, %: С 56.14; Н 5.39; Cl 17.98. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{Se}$. Вычислено, %: С 55.98; Н 5.22; Cl 18.36.

Бис(2-бром-3-фенилпропил)селенид (VII). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.44-2.50 м (1H, CH_2Ph), 2.83-2.87 м (1H, CH_2Ph), 2.89-2.94 м (1H, CH_2Se), 3.14-3.18 м (1H, CH_2Se), 3.63-3.69 м (1H, CHBr), 6.58-6.65 м (5H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 34.26 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph}$), 40.69 (CH_2Se), 50.64 (CHBr), 126.08 (C_6H_5), 127.33 (C_6H_5), 128.44 (C_6H_5), 135.38 (C_6H_5). Найдено, %: С 45.78; Н 4.38; Br 33.87. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{Se}$. Вычислено, %: С 45.50; Н 4.24; Br 33.64.

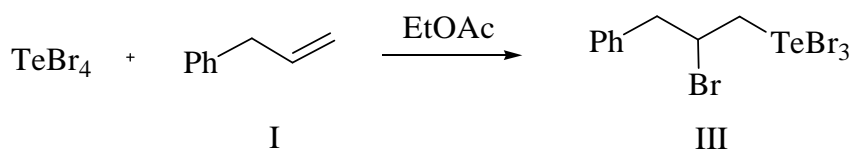
Результаты и обсуждение

Реакции галогенидов селена и теллура с аллилбензолом не описаны в литературе. Нами впервые изучены реакции присоединения дигалогенидов селена и тетрагалогенидов теллура к аллилбензолу в различных условиях.

Установлено, что реакция тетрахлорида теллура с аллилбензолом (I) в среде четыреххлористого углерода приводит к продукту присоединения по правилу Марковникова, 3-фенил-2-хлорпропилтеллуртрихлориду (II), с выходом 95%.

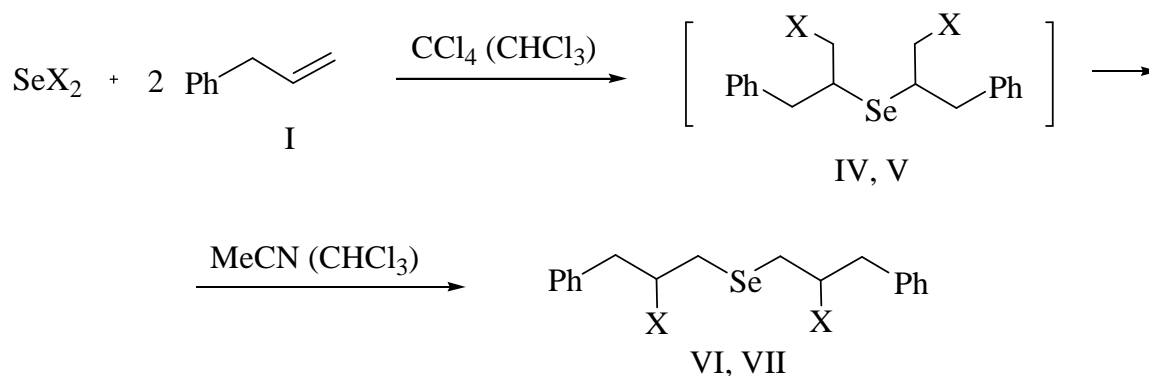


В аналогичных условиях реакция тетрабромид теллура с аллилбензолом в среде четыреххлористого углерода практически не идет. Однако при приведении процесса в среде этилацетата реакция приводит к функционализированному продукту присоединения по правилу Марковникова. Выход 2-бром-3-фенилпропилтеллуртрибромид (III) составляет 72%.



В продолжение систематических исследований реакций дигалогенидов селена с ненасыщенными соединениями [1-10] нами изучено присоединение дихлорида и дибромид

селена к аллилбензолу. Реакцию проводили при комнатной температуре в CCl_4 или хлороформе. Установлено, что реакция приводит к продуктам присоединения против правила Марковникова, бис(1-галоген-3-фенилпроп-2-ил)селенидам (IV, V), которые с течением времени претерпевают перегруппировку и превращаются в термодинамически более устойчивые продукты присоединения по правилу Марковникова, бис(2-галоген-3-фенилпропил)селениды (VI, VII). Найдены условия, позволяющие селективно получить соединения (VI, VII) с высоким выходом.



X = Cl (IV, VI), Br (V, VII)

Селениды (IV, V) являются кинетическими продуктами, содержание которых в начальный период реакции составляет более 90% (данные ЯМР) в смеси с продуктами присоединения по правилу Марковникова (VI, VII). Содержание селенидов (IV, V) с течением времени уменьшается, а продуктов (VI, VII) возрастает. В более полярных растворителях, таких как хлороформ и ацетонитрил, перегруппировка идет быстрее, чем в CCl_4 . Установлено, что реакция дихлорида и дибромида селена с аллилбензолом более селективно протекает в CCl_4 , в среде хлороформа или ацетонитрила образуется некоторое количество (около 5-10%) побочных продуктов. Поэтому целесообразно проводить реакцию в CCl_4 , а изомеризацию продуктов присоединения против правила Марковникова проводить в хлороформе или ацетонитриле. На этой основе разработан эффективный способ получения селенидов (VI, VII) с выходом 92-94%.

Изомеризация бромида (V) протекает быстрее, чем хлорида (IV). Это согласуется с тем фактом, что нуклеофильное замещение галогена в алкилбромидах протекает быстрее, чем в алкилхлоридах. Так, реакция дихлорида селена с аллилбензолом в CCl_4 через 20 ч перемешивания при комнатной температуре приводит к смеси соединений (IV) и (VI) в соотношении 3 : 2, а в реакции дибромида селена в аналогичных условиях превалирует уже продукт присоединения по правилу Марковникова [соотношение соединений (V)/(VII) = 1 :

4]. Можно предполагать, что изомеризация протекает через образование промежуточных селенираниевых катионов [10].

Строение продуктов (II, III, IV, V, VI, VII) доказано методами ЯМР ^1H , ^{13}C , а для соединений (II, III, VI, VII) подтверждено данными элементного анализа. Каждый из селенидов (IV, V, VI, VII) представляет собой смесь двух диастереомеров (*d,l*- и *мезо*-формы) в соотношении 1:1.

Выводы

Реакции тетрагалогенидов теллура с аллилбензолом протекают региоселективно с образованием продуктов присоединения по правилу Марковникова. Реакция тетрахлорида теллура с аллилбензолом в среде четыреххлористого углерода приводит к 2-хлор-3-фенилпропилтеллуртрихлориду (II) с выходом 95%. При взаимодействии с аллилбензолом тетрабромид теллура в среде этилацетата образуется 2-бром-3-фенилпропилтеллуртрибромид (III) с выходом 72%. На основе реакций дигалогенидов селена с аллилбензолом разработаны региоселективные способы получения продуктов присоединения по правилу Марковникова, бис(2-галоген-3-фенилпропил)селенидов. Получены данные, позволяющие предполагать, что реакции дигалогенидов селена протекают через образование промежуточных кинетических продуктов присоединения против правила Марковникова, бис(1-галоген-3-фенилпроп-2-ил)селенидов, которые с течением времени изомеризуются в термодинамически более устойчивые продукты присоединения по правилу Марковникова, бис(2-галоген-3-фенилпропил)селениды.

Таким образом, на основе реакций дигалогенидов селена и тетрагалогенидов теллура с аллилбензолом разработаны эффективные региоселективные способы получения ранее неизвестных соединений: 2-хлор-3-фенилпропилтеллуртрихлорида, 2-бром-3-фенилпропилтеллуртрибромид (III) и бис(2-галоген-3-фенилпропил)селенидов (VI, VII) – перспективных полупродуктов и синтонов для органического синтеза и реагентов для микроэлектроники.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-01085). Основные результаты получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования Сибирского отделения РАН.

Список литературы

1. Амосова С.В., Пензик М.В., Албанов А.И. и др. Синтез 2,6-дихлор-1,4-тиаселенана из дивинилсульфида и дихлорида селена // ЖОрХ. – 2009. – Т. 45, № 8. – С. 1278-1279.

2. Амосова С.В., Пензик М.В., Албанов А.И. и др. Реакция дибромида селена с дивинилсульфидом // ЖОХ. – 2009. – Т. 79, № 1. – С. 164.
3. Мусалов М.В., Потапов В.А., Амосова С.В. Реакция дихлорида селена с аллилфениловым эфиром // ЖОрХ. – 2011. – Т. 47, № 6. – С. 930-931.
4. Потапов В.А., Куркутов Е.О., Мусалов М.В., Амосова С.В. Региоселективная реакция дигалогенидов селена с метилвинилкетонам // ЖОрХ. – 2013. – Т. 49, № 12. – С. 1849-1851.
5. Accurso A.A., Cho S.-H., Amin A., et al. Thia-, Aza-, and Selena[3.3.1]Bicyclononane Dichlorides: Rates vs. Internal Nucleophile in Anchimeric Assistance // J. Org. Chem. – 2011. – Vol. 76, No. 11. – P. 4392-4395.
6. Amosova S.V., Penzik M.V., Albanov A.I. et al. Addition of selenium dibromide to divinyl sulfide: spontaneous rearrangement of 2,6-dibromo-1,4-thiaselenane to 5-bromo-2-bromomethyl-1,3-thiaselenolane // Tetrahedron Lett. – 2009. – Vol. 50, No. 3. – P. 306-308.
7. Musalov M.V., Potapov V.A., Musalova M.V. et al. Stereoselective synthesis of (*E,E*)-bis(2-halovinyl) selenides and its derivatives based on selenium halides and acetylene // Tetrahedron. – 2012. – Vol. 68, No. 51. – P. 10567-10572.
8. Potapov V.A., Amosova S.V., Volkova K.A. et al. Reactions of selenium dichloride and dibromide with divinyl selenide: synthesis of novel selenium heterocycles and rearrangement of 2,6-dihalo-1,4-diselenanes // Tetrahedron Lett. – 2010. – Vol. 51, No. 1. – P. 89-92.
9. Potapov V.A., Kurkutov E.O., Musalov M.V. et al. Reactions of selenium dichloride and dibromide with divinyl sulfone: synthesis of novel four- and five-membered selenium heterocycles // Tetrahedron Lett. – 2010. – Vol. 51, No. 40. – P. 5258-5261.
10. Potapov V.A., Musalov M.V., Amosova S.V. Reactions of selenium dichloride and dibromide with unsaturated ethers. Annulation of 2,3-dihydro-1,4-oxaselenine to the benzene ring // Tetrahedron Lett. – 2011. – Vol. 52, No. 31. – P. 4606-4610.

Рецензенты:

Ларина Л.И., д.х.н., ведущий научный сотрудник ИрИХ СО РАН, г. Иркутск.

Мартынов А.В., д.х.н., ведущий научный сотрудник ИрИХ СО РАН, г. Иркутск.