

КРАТКИЕ НАУЧНЫЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.373

*Г. М. Талыбов***КОНДЕНСАЦИЯ ЗАМЕЩЁННЫХ БЕНЗАЛЬДЕГИДОВ
С БЕНЗИЛХЛОРМЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ
В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА**

Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева Национальной академии наук Азербайджана, AZ 1025, Баку, Азербайджан

Исследована конденсация бензилхлорометилового эфира с ароматическими альдегидами в присутствии гидроксида натрия в условиях межфазного катализа (катализатор — ТЭБАХ). Разработан метод синтеза 2-бензилокси-3-арилоксиранов (10 примеров). Синтез оксиранов проходит стереоселективно с образованием *транс*-изомеров. Библиогр. 5 назв.

Ключевые слова: замещённые бензальдегиды, бензилхлорометиловый эфир, *транс*-изомеры, 2,3-дизамещённые оксираны, межфазный катализ.

Для цитирования: *Талыбов Г. М.* Конденсация замещённых бензальдегидов с бензилхлорометиловым эфиром в условиях межфазного катализа // Вестник СПбГУ. Физика и химия. 2017. Т. 4 (62). Вып. 3. С. 346–350. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu04.2017.309>

*G. M. Talybov***CONDENSATION OF SUBSTITUTED BENZALDEHYDES
WITH BENZYL CHLOROMETHYL ETHER
AT THE PHASE TRANSFER CATALYSIS**

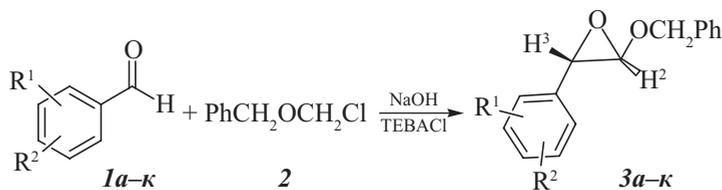
Institute of Petrochemical Processes named after acad. Yu. G. Mamedaliyev, National Academy of Sciences, AZ 1025, Azerbaijan, Baku

Condensation of chloromethyl benzyl ether with arylaldehydes and sodium hydroxide in conditions of phase transfer catalysis (the catalyst — TEBAH) is investigated. The method of synthesis 2-benzyloxy-3-aryloxiranes (10 examples) is developed. The synthesis oxiranes undergoes stereoselectively with formation a *trans*-isomers. Refs 5.

Keywords: substituted benzaldehydes, benzyl chloromethyl ether, *trans*-isomers, 2,3-disubstituted oxiranes, phase transfer catalysis.

Оксираны — важный класс органических соединений, которые активно применяются в направленном органическом синтезе различных биологически активных препаратов [1]. Большой интерес вызывают замещённые оксираны, содержащие функциональные группы. К числу наиболее изученных замещённых оксиранов относятся глицидные эфиры, получающиеся при конденсации ароматических альдегидов с эфирами хлоруксусной кислоты в присутствии оснований (реакция Дарзана) [2]. Последние годы нами изучаются различные реакции конденсации, протекающие с участием хлорметилпропаргилового эфира [3–5]. В работе [3] мы впервые ввели пропаргилхлорметиловый эфир в аналогичную конденсацию с ароматическими альдегидами и кетонами и получили 2-арил-1-пропаргилоксираны.

В настоящей работе мы расширили круг исследуемых реагентов конденсации и улучшили методику эксперимента и при взаимодействии замещённых бензальдегидов **1a–к** с бензилхлорметиловым эфиром **2** в водной среде в присутствии катализатора межфазного переноса триэтилбензиламмонийхлорида (ТЭБАХ) с выходами 60–67% выделили *транс*-изомеры — 3-арил-2-бензилоксиоксираны **3a–к**. Состав и строение соединений **3a–к** подтверждены данными элементного анализа, ИК-спектров и (^1H , ^{13}C)-ЯМР-спектроскопии.



1a, **3a**: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$; **1b**, **3b**: $\text{R}^1 = 4\text{-Br}$, $\text{R}^2 = \text{H}$; **1e**, **3e**: $\text{R}^1 = 4\text{-Me}$, $\text{R}^2 = \text{H}$;
1z, **3z**: $\text{R}^1 = 2\text{-NO}_2$, $\text{R}^2 = \text{H}$; **1d**, **3d**: $\text{R}^1 = 3\text{-NO}_2$, $\text{R}^2 = \text{H}$; **1e**, **3e**: $\text{R}^1 = 4\text{-NO}_2$, $\text{R}^2 = \text{H}$;
1ж, **3ж**: $\text{R}^1 = 4\text{-F}$, $\text{R}^2 = \text{H}$; **1з**, **3з**: $\text{R}^1 = 4\text{-Cl}$, $\text{R}^2 = \text{H}$; **1и**, **3и**: $\text{R}^1 = 2\text{-Cl}$, $\text{R}^2 = 4\text{-Cl}$;
1к, **3к**: $\text{R}^1 = 2\text{-NO}_2$, $\text{R}^2 = 5\text{-Cl}$

В спектрах ^1H -ЯМР кроме сигналов ароматических протонов и двух дублетов в области $\approx 4,1$ м. д. с $J = 14,4$ Гц (группа OCH_2) характерно наличие двух дублетных сигналов протонов H^2 и H^3 оксиранового кольца. Константа спин-спинового взаимодействия указанных протонов составляет ≈ 3 Гц, что характерно для *транс*-расположенных протонов оксиранового цикла. Анализ химических сдвигов тех же протонов показывает, что высокопольный сигнал находится в области $\approx 4,1$ м. д. и, по-видимому, относится к H^3 , а сигнал другого протона H^2 является слабопольным и расположен в области 4,2–4,7 м. д. При этом введение акцепторных заместителей в арильную группу при C^3 значительно снижает химический сдвиг этого протона. Этот результат также подтверждает *транс*-конфигурацию соединений. Действительно, при этом протон H^2 находится в *цис*-положении к арильной группе при C^3 -атоме и наличие акцепторных групп в арильном заместителе понижает химический сдвиг этого протона.

Экспериментальной особенностью данной работы является использование метода межфазного щелочного катализа процесса. При этом удаётся избежать применения органических растворителей и сильных оснований (например, изопропилат натрия), что

предотвращает протекание процессов разрушения первичных продуктов реакции. Механизм конденсации аналогичен реакции Дарзана [2] и включает образование аниона из эфира **2** на границе водной и органической фаз. Далее происходит перенос аниона с помощью катализатора ТЭБАХ в органическую фазу и взаимодействие аниона с альдегидом, приводящее к образованию продукта реакции.

Экспериментальная часть. ИК-спектры соединений в таблетках КВг на приборе Specord 75 IR. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны в растворе CDCl_3 на приборе Bruker SF-300 [300,13 (^1H), 75 (^{13}C) МГц], внутренний стандарт — ГМДС.

Стандартная методика получения оксиранов. Суспензию из смеси 50 ммоль альдегида (**1a–к**), 7,8 г (50 ммоль) бензилхлорметилового эфира (**2**), 2,4 г (60 ммоль) NaOH и 0,1 г ТЭБАХ в 10 мл воды перемешивали при комнатной температуре в течение 2,5–4,5 ч. Кристаллические вещества отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из этанола.

транс-2-Бензилокси-3-фенилоксиран (3a). Исходя из 5,3 г бензальдегида (**1a**), после перемешивания в течение 2,5 ч выделено 6,9 г (61,8%) вещества **3a**. $T_{\text{пл.}} = 92 \div 93^\circ\text{C}$. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1584, 1490, 1434, 1385, 1238, 1100, 892, 831, 776, 752, 696. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4,05 (д, $J = 3,1$ Гц, 1H, $^3\text{C-H}$), 4,07 (д, $J = 14,4$ Гц, 1H, OCH_2), 4,11 (д, $J = 14,4$ Гц, 1H, OCH_2), 4,28 (д, $J = 3,1$ Гц, 1H, $^2\text{C-H}$), 7,37–7,43 (м, 5H, ArH), 7,40–7,54 (м, 2H, ArH), 7,64 (т, $J = 7,2$ Гц, 1H, ArH), 8,03 (д, $J = 8,4$ Гц, 2H, ArH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 63,4, 74,3, 92,1, 121,5, 124,6, 123,4, 124,5, 125,8, 127,7. Вычислено, %: C 79,62, H 6,24. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Найдено, %: C 79,23, H 6,04.

транс-2-Бензилокси-3-(4-бромфенил)оксиран (3б). Исходя из 9,2 г 4-бромбензальдегида (**1б**), после перемешивания в течение 3 ч выделено 9,5 г (62,1%) вещества **3б**. $T_{\text{пл.}} = 91 \div 92^\circ\text{C}$. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1579, 1484, 1446, 1293, 1110, 888, 808, 698. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4,06 (д, 1H, $J = 3,1$ Гц, $^3\text{C-H}$), 4,07 (д, $J = 14,4$ Гц, 1H, OCH_2), 4,11 (д, $J = 14,4$ Гц, 1H, OCH_2), 4,25 (д, $J = 3,1$ Гц, 1H, $^2\text{C-H}$), 7,24–7,26 (м, 2H, ArH), 7,49–7,56 (м, 4H, ArH), 7,66 (т, $J = 7,2$ Гц, 1H, ArH), 8,05 (д, $J = 7,2$ Гц, 2H, ArH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 62,8, 74,3, 93,6, 120,5, 123,6, 123,4, 124,5, 125,8, 131,7. Вычислено, %: C 59,04, H 4,29, Br 26,18. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{BrO}_2$. Найдено, %: C 59,54, H 4,24, Br 26,12.

транс-2-Бензилокси-3-(4-толил)оксиран (3в). Исходя из 9,2 г 4-метилбензальдегида (**1в**), после перемешивания в течение 2,5 ч выделено 7,3 г (60,4%) вещества **3в**. $T_{\text{пл.}} = 78 \div 79^\circ\text{C}$. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1596, 1450, 1394, 1235, 1125, 1006, 885, 805, 786, 751, 690. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2,35 (с, 3H, CH_3), 4,05 (д, $J = 3,1$ Гц, 1H, $^3\text{C-H}$), 4,07 (д, $J = 14,4$ Гц, 1H, OCH_2), 4,11 (д, $J = 14,4$ Гц, 1H, OCH_2), 4,30 (д, $J = 3,1$ Гц, 1H, $^2\text{C-H}$), 7,21–7,28 (м, 4H, ArH), 7,49 (т, $J = 7,2$ Гц, 2H, ArH), 7,63 (т, $J = 7,2$ Гц, 1H, ArH), 8,01 (д, $J = 7,2$ Гц, 2H, ArH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 62,8, 74,3, 93,6, 120,5, 123,6, 123,4, 124,5, 127,8, 128,7. Вычислено, %: C 79,97, H 6,71. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Найдено, %: C 80,21, H 6,74.

транс-2-Бензилокси-3-(2-нитрофенил)оксиран (3г). Исходя из 10,1 г 2-нитробензальдегида (**1г**), после перемешивания в течение 3 ч выделено 8,2 г (60,6%) вещества **3г**. $T_{\text{пл.}} = 111 \div 112^\circ\text{C}$. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1597, 1518, 1449, 1400, 1341, 1228, 1110, 911, 837, 775, 737, 687. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4,07 (д, $J = 14,4$ Гц, 1H, OCH_2), 4,11 (д, $J = 14,4$ Гц, 1H, OCH_2), 4,21 (д, $J = 3,1$ Гц, 1H, $^3\text{C-H}$), 4,62 (д, $J = 3,1$ Гц, 1H, $^2\text{C-H}$), 7,51 (т, $J = 7,2$ Гц, 2H, ArH), 7,58–7,66 (м, 2H, ArH), 7,76 (д, $J = 8$ Гц, 2H, ArH), 8,03 (д, $J = 8,8$ Гц, 2H, ArH), 8,23 (д, $J = 8,8$ Гц, 1H, ArH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 62,8, 74,3, 93,6, 120,5, 123,6, 123,4, 124,5, 126,8, 130,4. Вычислено, % C 66,41, H 4,83, N 5,16. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_4$. Найдено %: C 66,28, H 4,93, N 5,07.

транс-2-Бензилокси-3-(3-нитрофенил)оксиран (3д). Исходя из 10,1 г 3-нитробензальдегида (**1д**), после перемешивания в течение 3 ч получено 8,6 г (63,3%) вещества **3д**. $T_{пл.} = 119 \div 121^\circ\text{C}$. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1596, 1531, 1450, 1351, 1231, 1101, 1010, 929, 874, 805, 777, 736, 705, 679. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4,07 (д, $J = 14,4$ Гц, 1H, OCH_2), 4,11 (д, $J = 14,4$ Гц, 1H, OCH_2), 4,21 (с, 1H, $^3\text{C-H}$), 4,33 (с, 1H, $^2\text{C-H}$), 7,5–7,54 (м, 2H, ArH), 7,61–7,66 (м, 2H, ArH), 7,73 (д, $J = 7,6$ Гц, 2H, ArH), 8,02 (д, $J = 7,2$ Гц, 2H, ArH), 8,23 (с, 1H, ArH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 61,8, 74,3, 93,6, 121,5, 123,1, 123,4, 124,5, 126,8, 131,7. Вычислено, %: C 66,41, H 4,83, N 5,16. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_4$. Найдено, %: C 66,99, H 4,97, N 5,18.

транс-2-Бензилокси-3-(4-нитрофенил)оксиран (3е). Исходя из 10,1 г 4-нитробензальдегида (**1е**), после перемешивания в течение 2,5 ч выделено 9,1 г (67,1%) вещества **3е**. $T_{пл.} = 154 \div 155^\circ\text{C}$. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1597, 1517, 1447, 1396, 1339, 1232, 1107, 1068, 1007, 881, 845, 772, 744, 703, 665. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4,07 (д, $J = 14,4$ Гц, 1H, OCH_2), 4,11 (д, $J = 14,4$ Гц, 1H, OCH_2), 4,21 (д, $J = 3,1$ Гц, 1H, $^3\text{C-H}$), 4,28 (д, $J = 3,1$ Гц, 1H, $^2\text{C-H}$), 7,50–7,58 (м, 4H, ArH), 7,66 (т, $J = 7,2$ Гц, 1H, ArH), 8,02 (д, $J = 8,4$ Гц, 2H, ArH), 8,28 (д, $J = 8,8$ Гц, 2H, ArH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 62,8, 74,3, 93,6, 120,5, 123,6, 123,4, 124,5, 126,8, 131,7. Вычислено, %: C 62,25, H 4,83, N 4,84. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$. Найдено, %: C 62,03, H 4,37, N 4,26.

транс-2-Бензилокси-3-(4-фторфенил)оксиран (3ж). Исходя из 6,2 г 4-фторбензальдегида (**3ж**), после перемешивания в течение 2,5 ч получено 7,5 г (67,1%) вещества **3ж**. $T_{пл.} = 94 \div 95^\circ\text{C}$. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1601, 1513, 1451, 1398, 1217, 1157, 1110, 894, 847, 757, 689. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4,04 (д, $J = 3,1$ Гц, 1H, $^3\text{C-H}$), 4,07 (д, $J = 14,4$ Гц, 1H, OCH_2), 4,11 (д, $J = 14,4$ Гц, 1H, OCH_2), 4,08 (д, $J = 3,1$ Гц, 1H, $^2\text{C-H}$), 7,03–7,15 (м, 2H, ArH), 7,35–7,39 (м, 2H, ArH), 7,57 (т, $J = 7,2$ Гц, 2H, ArH), 7,63 (т, $J = 7,2$ Гц, 1H, ArH), 8,01 (д, $J = 8,4$ Гц, 2H, ArH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 63,3, 74,3, 93,1, 120,5, 124,6, 123,4, 124,5, 125,8, 145,7. Вычислено, %: C 79,98; H 5,82. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2$. Найдено, %: C 79,63, H 5,39.

транс-2-Бензилокси-3-(4-хлорфенил)оксиран (3з). Исходя из 7,0 г 4-хлорбензальдегида (**1з**), после перемешивания в течение 3 ч выделено 8,3 г (63,6%) вещества **3з**. $T_{пл.} = 82 \div 83^\circ\text{C}$. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1595, 1494, 1450, 1431, 1394, 1237, 1099, 1014, 893, 839, 821, 798, 778, 704, 685. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4,03 (д, $J = 3,1$ Гц, 1H, $^3\text{C-H}$), 4,05 (д, $J = 3,1$ Гц, 1H, $^2\text{C-H}$), 4,07 (д, $J = 14,4$ Гц, 1H, OCH_2), 4,11 (д, $J = 14,4$ Гц, 1H, OCH_2), 7,31 (д, $J = 8,4$ Гц, 2H, ArH), 7,39 (д, $J = 8,2$ Гц, 2H, ArH), 7,54 (т, $J = 7,2$ Гц, 2H, ArH), 7,63 (т, $J = 7,2$ Гц, 1H, ArH), 8,04 (д, $J = 7,2$ Гц, 2H, ArH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 63,8, 74,3, 93,6, 120,5, 123,6, 123,4, 124,5, 125,8, 134,7. Вычислено, %: C 69,10, H 5,03. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClO}_2$. Найдено, %: C 69,87, H 4,35.

транс-2-Бензилокси-3-(2,4-дихлорфенил)оксиран (3и). Исходя из 9,0 г 2,4-дихлорбензальдегида (**1и**), после перемешивания в течение 3 ч выделено 9,9 г (67,1%) вещества **3и**. $T_{пл.} = 114 \div 116^\circ\text{C}$. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1594, 1475, 1448, 1415, 1380, 1334, 1231, 1102, 1050, 1013, 900, 845, 825, 778, 696. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4,07 (с, $J = 14,4$ Гц, 1H, OCH_2), 4,11 (с, $J = 14,4$ Гц, 1H, OCH_2), 4,13 (д, $J = 3,1$ Гц, 1H, $^3\text{C-H}$), 4,35 (д, $J = 3,1$ Гц, 1H, $^2\text{C-H}$), 7,31–7,37 (м, 2H, ArH), 7,43 (с, 1H, ArH), 7,54 (т, $J = 7,2$ Гц, 2H, ArH), 7,63 (т, $J = 7,2$ Гц, 1H, ArH), 8,05 (д, $J = 7,6$ Гц, 2H, ArH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 62,8, 74,3, 93,6, 120,5, 123,6, 123,4, 124,5, 128,8, 132,7. Вычислено, %: C 61,04, H 4,10. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_2$. Найдено, %: C 61,53, H 3,87.

транс-2-Бензилокси-3-(2-нитро-5-хлорфенил)оксиран (3к). Исходя из 9,3 г 2-нитро-5-хлорбензальдегида (**1к**), после перемешивания в течение 3 ч получили 9,9 г (64,6%) вещества **3к**. $T_{пл.} = 157 \div 158^\circ\text{C}$. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1597, 1522, 1451, 1408, 1341,

1231, 1183, 1010, 938, 914, 888, 839, 720. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4,07 (д, $J = 14,4$ Гц, 1H, OCH_2), 4,11 (д, $J = 14,4$ Гц, 1H, OCH_2), 4,23 (д, $J = 3,1$ Гц, 1H, $^3\text{C-H}$), 4,65 (д, $J = 3,1$ Гц, 1H, $^2\text{C-H}$), 7,49–7,55 (м, 3H, ArH), 7,63–7,67 (м, 1H, ArH), 7,73 (с, 1H, ArH), 8,02 (д, $J = 7,2$ Гц, 2H, ArH), 8,15 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H, ArH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 62,8, 74,3, 93,6, 120,5, 123,6, 123,4, 124,5, 125,8, 129,7. Вычислено, %: C 58,93, H 3,96, Cl 11,60, N 4,58. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{ClN}$. Найдено, %: C 58,83, H 3,56, Cl 11,32, N 4,28.

Литература

1. Дрюк В. Г., Карцев В. Г., Войцеховская М. А. Оксираны — синтез и биологическая активность. М.: Богородский печатник, 1999. 528 с.
2. Ли Дж. Дж. Именные реакции. Дарзана конденсация глицидных эфиров. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2006. 116 с.
3. Talybov G. M., Dzafarova N. V., Bairamova S. T. Condensation of chloromethyl propargyl ether with carbonyl compounds // *Rus. J. Org. Chem.* 2015. Vol. 51, N 7. P. 1028–1029.
4. Talybov G. M. New synthesis of 1,2-diol monopropargyl ethers // *Rus. J. Org. Chem.* 2017. Vol. 53, N 1. P. 123–124.
5. Talybov G. M. Condensation of chloromethyl propargyl ether with nitrils // *Rus. J. Org. Chem.* 2015. Vol. 53, N 2. P. 296–298.

References

1. Druk V. G., Karzev V. G., Voezekhovskaya M. A. *Oksirany — sintez i biologicheskaya aktivnost'* [*Oxirans — synthesis and biological activity*]. Moscow, Bogorodskii pechatnik Publ., 1999. 528 p. (In Russian)
2. Li J. J. *Imennye reaktsii. Darzana kondensatsiia glitsidnykh efirov* [*Name reactions. Darzens reaction*]. Moscow, Binom. Laboratoria Znaniy Publ., 2006. 116 p. (In Russian)
3. Talybov G. M., Dzafarova N. V., Bairamova S. T. Condensation of chloromethyl propargyl ether with carbonyl compounds. *Rus. J. Org. Chem.*, 2015, vol. 51, iss. 7, pp. 1028–1029.
4. Talybov G. M. New synthesis of 1,2-diol monopropargyl ethers. *Rus. J. Org. Chem.*, 2017, vol. 53, iss. 1, pp. 123–124.
5. Talybov G. M. Condensation of chloromethyl propargyl ether with nitrils. *Rus. J. Org. Chem.*, 2015, vol. 53, iss. 2, pp. 296–298.

Статья поступила в редакцию 8 марта 2017 г.

Контактная информация

Талыбов Гюльзахмед Мирзахмед оглы — доктор химических наук; e-mail: ahmed_adna@rambler.ru

Talybov G. M. — Doctor of Chemistry; e-mail: ahmed_adna@rambler.ru