

Обосян Нина Гарниковна

канд. хим. наук, доцент, Институт органической химии

Научно-технологического центра органической и фармацевтической химии НАН Армении

Нерсисян Рипсима Саргисовна

канд. хим. наук, Институт органической химии

Научно-технологического центра органической и фармацевтической химии НАН Армении

Галечян Лилит Меружановна

аспирант, младший научный сотрудник, Российско-Армянский университет,

Институт органической химии

Научно-технологического центра органической и фармацевтической химии НАН Армении

Саргсян Амаяк Бабкенович

канд. хим. наук, Институт органической химии

Научно-технологического центра органической и фармацевтической химии НАН Армении

**ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ИОДИРОВАНИЯ ЭТИЛПРОПАРГИЛОВОГО
ЭФИРА В ПРИСУТСТВИИ И ОТСУТСТВИИ АЦЕТАТА КАДМИЯ (II)**

Аннотация. Выявлены особенности взаимодействия этилпропаргилового эфира с иодом в присутствии и отсутствие ацетата кадмия (II). Показаны пути осуществления присоединения иода к тройной связи и замещения СН-кислотного атома водорода, Установлена роль растворителей при иодировании.

Ключевые слова: этилпропаргильный эфир, иодирование, ацетат кадмия(II), иодалкины.

Иодалкины являются ценными промежуточными продуктами, которые широко используются в синтезах низкомолекулярных биорегуляторов в качестве алкинильных синтонов и для конструирования С-С, С-О и С-N связей [1]. К настоящему времени в литературе известно не очень большое количество работ по синтезу и превращениям иодалкинов [2-4]. Ранее нами был разработан простой метод синтеза замещенных йодалкинов с использованием ацетата (II) кадмия. Оказалось, что при взаимодействии проп-

2-ин-1-ола, проп-2-ин-1-ил ацетата и 2-метилбут-3-ин-2-ола с йодом в присутствии ацетата (II) кадмия образуются соответствующие ацетиленовые йодпроизводные [5,6].

С целью расширения пределов приложимости данной реакции, нами исследовано взаимодействие этилпропаргилового эфира с йодом в присутствии и отсутствие ацетата кадмия (II). Ниже приводятся схема последовательных превращений, осуществляемых по двум предполагаемым направлениям (схема1):

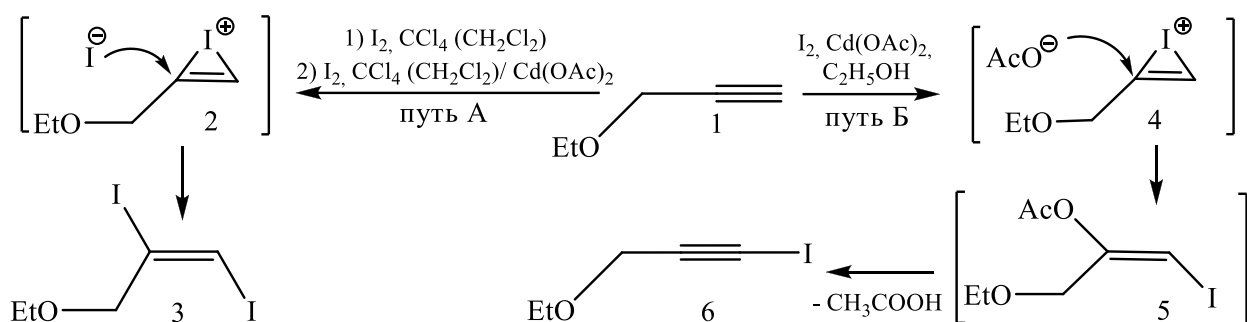


Схема 1. Иодирование этилпропаргилового эфира

Оказалось, что при проведении иодирования этилпропаргилового эфира (1) в хлористом метиле и четыреххлористом углероде при температуре 25-30⁰С ожидаемо протекает электрофильное присоединение по тройной связи (путь А) с образованием транс-3-этокси-1,2-диiodпроп-1-ена (3). Диагностическим для идентификации этого соединения является сигнал, проявляющийся в слабом поле спектра ЯМР ¹Н в 7.19 м.д., соответствующий винильному водородному атому. Это же соединение образуется и при проведении реакции в щелочной среде в системах KOH/CH₂Cl₂, K₂CO₃/CH₂Cl₂, KOH/CCl₄ и K₂CO₃/CCl₄. При проведении реакции в вышеприведенных системах, но в присутствии ацетата кадмия (II), после обработки тиосульфатом натрия и содой, также получается продукт присоединения 3. При замене неполярных растворителей на этанол региохимия превращения меняется, протекает замещение СН-кислотного водородного атома этилпропаргилового эфира (путь Б) и с приемлемыми

выходами в присутствии ацетата кадмия (II) образуется 3-этокси-1-иодпроп-1-ин (6). Диагностическим для идентификации этого соединения является малоинтенсивный сигнал алкинового углерода $\equiv\text{C-I}$ в спектре ЯМР ^{13}C , проявляющийся в сильном поле (9,85 м.д). Косвенным подтверждением направления Б, предполагающего промежуточное образование неклассического иодсодержащего карбкатиона **4**, является обнаружение в реакционной среде иодид-иона (реакция с AgNO_3 в присутствии HNO_3 дает желтое окрашивание осадка, присущее иодиду (I) серебра) и уксусной кислоты. По всей вероятности, стабилизация **4** протекает путем $\text{S}_{\text{N}}2$ раскрытия циклического карбкатиона вследствие атаки ацетат-иона. Далее, неустойчивый 3-этокси-1-иодпроп-1-ен-2-ил ацетат (5) выбросом уксусной кислоты стабилизируется в 3-этокси-1-иодпроп-1-ин (6).

Таким образом, осуществлено иодирование этилпропаргилового эфира и в присутствии и отсутствии ацетата кадмия (II) в неполярных растворителях и этаноле.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре Varian Mercury-300 VX с резонансной частотой 300.077 и 75.462 МГц соответственно. Химические сдвиги приведены для раствора $\text{DMSO-d}_6/\text{CCl}_4$: 1/3 относительно внутреннего ТМС при 303 К. Отнесение сигналов сделано на основании данных 2D спектров DEPT и HMQC. За ходом реакции следили по ТСХ на пластинках "Silufol UV-254", проявители – KMnO_4 и пары йода. ГХ анализ проведен на приборе "ЛХМ-80МД" (модель 3), на колонке длиной 1.5 м, заполненной инертном AW-NMDC, пропитанным 10% carbovaх-20M , скорость газаносителя – 40 мл/мин, температура детектора – 250°C , испарителя – 200°C .

Получение *транс*-3-этокси-1,2-дииодпроп-1-ена (3). 6.9 г (0.03 моля) ацетата (II) кадмия растворяли в 30 мл хлористого метилена при 30°C и по каплям добавляли 6.3 г (0.03 моля) этилпропаргилового эфира. Реакционную смесь перемешивали 30 мин, прибавляли 7.5 г (0.03 моля) тертого кристаллического йода и продолжали перемешивание в течение 10 ч. Далее к

реакционной смеси последовательно добавляли 15 мл 10% раствора тиосульфата натрия и 15 мл 20% раствора соды, перемешивали 1ч при 25°C, экстрагировали эфиром, экстракты сушили MgSO₄, растворитель удаляли.

Выделяли: 6.9 г. (68%) *транс*-3-этокси-1,2-диидопрор-1-ена (3) с R_f 0.75 (элюэнт: гексан/эфир 10:1). ЯМР ¹H, δ, м. д., Гц: 0.95 т (3H, CH₃-CH₂, J 7.3), 3.39 кв (2H, CH₂-O, J 7.3), 4.10 д (2H, O-CH₂-C=, J 0.9), 7.19 т (1H, =CH(*транс*), J 0.9): Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д., Гц: 14.627 (CH₃), 64.373 (CH₃CH₂), 76.134 (≡C-I), 81.238 (OCH₂), 101.565 (CH₂C-I).

Получение 3-этокси-1-идопрор-1-ина (6). 6.9 г (0.03 моля) ацетата (II) кадмия растворяли в 30 мл этанола при 30 °C и по каплям добавляли 6.3 г. (0.03 моля) этилпропаргилового эфира. Реакционную смесь перемешивали 30 мин, прибавляли 7.5г (0.03 моля) тертого кристаллического йода и продолжали перемешивание в течение 8 ч. Далее к реакционной смеси последовательно добавляли 15 мл 10% раствора тиосульфата натрия и 15 мл 20% раствора соды, перемешивали 30 мин при 25°C, выдерживали 12 ч при той же температуре, экстрагировали эфиром, экстракты сушили MgSO₄, растворитель удаляли.

Выделяли: 3.96 г (63%) 3-этокси-1-идопрор-1-ина (6), Т.кип 80-82°C (3 мм. рт.ст.), n_D²⁰ 1.5560. ЯМР ¹H, δ, м. д., Гц: 1.19 т (3H, CH₃-CH₂, J 7.6), 3.4кв (2H, CH₂-O, J 7.6), 4.18 с (2H, O-CH₂-C≡): Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д., Гц: 9.85 (≡C-I), 14.556 (CH₃), 58.477 (CH₂), 64.252 (OCH₂), 89.005 (≡C-CH₂).

Список источников:

1. Brand J. P., Waser J. Electrophilic alkylation: the dark side of acetylene chemistry. Chem. Soc. Rev., 2012, V 41, p.4165. DOI:10.1039/c2cs35034c
2. Li Y., Huang D., Huang J., Liu Y, Maruoka K. Hypervalent Iodine Mediated Chemoselective Iodination of Alkynes. J. Org. Chem., 2017, V.82, p.11865-11871. DOI: 10.1021/acs.joc.7b01555
3. Yan J., Li J., Cheng D. Novel and Efficient Synthesis of 1-Iodoalkynes. Synlett 2007, N 15, p.2442–2444. DOI:10.1055/s-2007-985608
4. Liu P., Liu X., Chen G., Li C. Chloramine Salt Mediated Oxidative Halogenation of Terminal Alkynes with KI or NaBr: Practical Synthesis of 1-Bromoalkynes and 1-Iodoalkynes. Synlett. 2018, V 29, p.2051-2054. DOI:10.1055/s-0037-1610259

5. Обосян Н.Г. Синтез замещенных йодалкинов в присутствии ацетата (II) кадмия. *Хим.ж.Армении*, 2019, т 72, № 3, с.366-368.
6. Балян К.В., Галечян Л.М., Акобян А.А., Обосян Н.Г. О получении терминальных йодалкинов. Современная наука: актуальные вопросы, достижения и инновации: сборник статей XVI Международной научно-практической конференции. В 2 ч., Ч. 1. Пенза: МЦНС «Наука и Просвещение». 2020г, с.21-23.