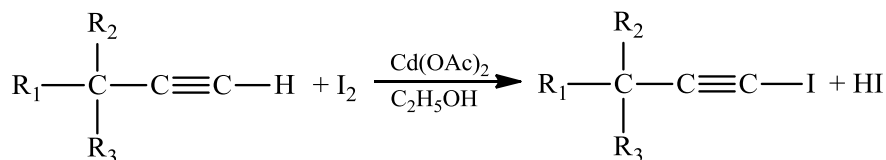


СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ЙОДАЛКИНОВ В ПРИСУТСТВИИ АЦЕТАТА КАДМИЯ (II)

К настоящему времени в литературе известно небольшое количество работ по синтезу и превращениям замещенных йодалкинов, являющихся перспективными реагентами в органическом синтезе. Их получение основано на использовании йодоводородной соли *N*-йодморфолина [1], калиевых солей алкинилтрифторборатов [2] и йодида хлора [3]. Описаны также примеры получения замещенных йодалкинов в условиях взаимодействия терминальных алкинов с йодом в присутствии солей меди с использованием межфазного катализа [4]. Известно также, что при обработке алкенов йодом и ацетатом кадмия (II) в уксусной кислоте по реакции Вудворта с высокими выходами образуются α-йодацетаты — продукты присоединения по двойной связи [5]. Следует отметить, что продукты замещения тройной связи йодом в присутствии ацетата кадмия (II) выделены не были.

Нами разработан простой метод синтеза замещенных йодалкинов с использованием ацетата кадмия (II). Оказалось, что при взаимодействии проп-2-ин-1-ола (**1а**), проп-2-ин-1-ил ацетата (**1б**) и 2-метилбут-3-ин-2-ола (**1в**) с йодом в присутствии ацетата (II) кадмия в этаноле после обработки тиосульфатом натрия и содой образуются соответствующие ацетиленовые йодпроизводные — 3-йодпроп-2-ин-1-ол (**2а**), 3-йодпроп-2-ин-1-ил ацетат (**2б**) и 4-йод-2-метилбут-3-ин-2-ол (**2в**).



- где а) $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$, $\text{R}_3=\text{OH}$
 б) $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$, $\text{R}_3=\text{OAc}$
 в) $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$, $\text{R}_3=\text{OH}$

Диагностическим тестом, подтверждающим строение соединений **2(а-в)** являются сигналы в спектре ЯМР ^{13}C алкинового атома углерода, связанного с йодом.

Экспериментальная часть

Общая методика получения соединений 2 (а-в). В 20 мл этанола при 25°C растворяли 6.9 г (0.03 моля) ацетата кадмия (II) и по каплям добавляли 0.03 моля алкина **1(а-в)**. Реакционную смесь перемешивали 30 мин, прибавляли 7.5 г (0.03 моля) кристаллического йода и продолжали перемешивание в течение 6 ч. Далее к реакционной смеси последовательно добавляли 10 мл 10% раствора тиосульфата натрия и 10 мл 20% раствора соды, перемешивали 30 мин при 25°C, выдерживали 12 ч при той же температуре, экстрагировали эфиром, экстракты сушили MgSO_4 , растворитель удаляли на ротационном испарителе. Выделяли:

1) 3.22 г (59%) 3-йодпроп-2-ин-1-ола (**2а**), т.кип. 47°C (2 мм рт ст), n_D^{20} 1.5293. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.02 с (2H, OCH_2), 5.2 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 22.9 ($\text{C}\equiv\text{C-I}$), 72.9 (OCH_2), 122.0 ($\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-I}$). Найдено, %: C 20.10; H 1.79; I 70.24. $\text{C}_3\text{H}_3\text{IO}$. Вычислено, %: C 19.80; H 1.66; I 69.74.

2) 3.9 г (58%) 3-йодпроп-2-ин-1-ил ацетата (**2б**), т.кип. 59°C (2 мм рт ст), n_D^{20} 1.5318. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.09 с (3H, CH_3), 4.67 с (2H, OCH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 12.2 ($\text{C}\equiv\text{C-I}$), 20.0 (CH_3), 52.5 (OCH_2), 85.5 ($\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-I}$), 168.5 (CO). Найдено, %: C 26.95; H 2.32; I 55.95. $\text{C}_5\text{H}_5\text{IO}_2$. Вычислено, %: C 26.81; H 2.25; I 56.65.

3) 3.6 г (57%) 4-йод-2-метилбут-3-ин-2-ола (**2в**) с физико-химическими константами и данными ЯМР ^1H , идентичными данным, приведенным в работе [1]. Т.кип. 47°C (1 мм рт ст), n_D^{20} 1.5410, Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.36 с (3H, CH_3), 5.01 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 3.7 ($\text{C}\equiv\text{C-I}$), 31.2 (2 CH_3), 64.6 (CCH_3), 99.4 ($\text{C}\equiv\text{C-I}$). Найдено, %: C 28.95; H 3.41; I 61.25. $\text{C}_5\text{H}_7\text{IO}$. Вычислено, %: C 28.60; H 3.36; I 60.43.

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. Ход реакции контролировали по ТСХ на пластинках "Silufol UV-254", проявители – KMnO_4 . ГЖХ анализ проведен на приборе "ЛХМ-80МД" (модель 3).

ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՅՈՂԱԿԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ՝ ԿԱԴՄԻՈՒՄԻ (II) ԱՅԵՏԱՏԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ն. Գ. ՀՈԲՈՍՅԱՆ

Առաջարկվել է տեղակալված յողակինների սինթեզի մատչելի եղանակ պրոպ-2-ին-1-ոլի, պրոպ-2-ին-1-իլ ացետատի ու 2-մեթիլբուտ-3-ին-2-ոլի և յողի փոխազդեցության հիման վրա՝ կադմիումի (II) ացետատի ներկայությամբ էթանոլում:

SYNTHESIS OF SUBSTITUTED IODOALKYNES IN THE PRESENCE OF CADMIUM (II) ACETATE

N. G. HOBOSYAN^{a,b}

^aThe Scientific Technological Centre of Organic and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
26, Azatutyan Ave., Yerevan, 0014, Armenia

^b Kh. Abovyan Armenian State Pedagogical University
17, Tigran Mets Str., Yerevan, 0010, Armenia
E-mail: ninahobosyan@mail.ru

A convenient and selective method for the preparation of substituted iodoalkynes based on the interaction of prop-2-yn-1-ol, prop-2-yn-1-yl acetate and 2-methylbut-3-yn-2-ol with iodine in the presence of readily available cadmium (II) acetate in ethanol has been developed by us. The procedure lasts for 5-30 *min* with stirring at 25°C. The diagnostic test confirming the structure of substituted iodoalkynes are the signals in the ¹³C NMR spectrum of the alkyne carbon atom associated with iodine. The reaction was monitored by TLC on Silufol UV-254 plates and after the completion of the reaction, the products were extracted by ether (3×10 *ml*), the combined ethereal extracts were washed with the solutions of 10% Na₂S₂O₃ and 20% NaHCO₃, dried over anhydrous magnesium sulfate and the ether was removed on a rotary evaporator.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Hein J.E., Tripp J.C., Krasnova L.B., Sharpless K.B., Fokin V.V. // *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, v.48, p.8018.
- [2] Kabalka G.W., Mereddy A.R. // *Tetrahedron. Lett.*, 2004, v. 45, p.1417.
- [3] Al-Hassan M.I. // *J. Organometal. Chem.*, 1989, v. 372, p.183.
- [4] Jeffery T. // *Chem. Commun.*, 1988, p. 909.
- [5] Myint Y.Y., Pasha M.A. // *J. Chem. Res.*, 2004, p.333.

^a Научно-технологический центр
органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
^b Армянский государственный педагогический
университет им. Х.Абовяна
Армения, 0010, Ереван, пр. Тиграна Меца, 17
E-mail: ninahobosyan@mail.ru

Н. Г. ОБОСЯН^{a,b}

Поступило 18 VI 2019