

ՊԻՐԱԶՈԼԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՌԵԳԻՍՏՐԵԿՏԻՎ ՅՈԴԱՅՈՒՄ ԿԱԴՄԻՈՒՄԻ (II) ԱՅԵՏԱՏԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

ՀԱՅԿԱՆՈՒՇ ՊՈԴՈՍՅԱՆ

ՀՀ ԳԱԱ Օրգանական և դեղագործական քիմիայի
գիտատեխնոլոգիական կենտրոնի կրտսեր գիտաշխատող
haykanushpoghosyan98@gmail.com

ԼԻԼԻԹ ՀԱԿՈԲՅԱՆ

ՀՀ ԳԱԱ Օրգանական և դեղագործական քիմիայի
գիտատեխնոլոգիական կենտրոնի կրտսեր գիտաշխատող
lilit.hakobyan1997@mail.ru

ԼԻԼԻԹ ԱՅՎԱԶՅԱՆ

Երևանի «Հայբուսակ» համալսարանի ուսանող
lilitayvazyan272005@mail.ru

ՄԵՐԻ ԲԱԲԱՅԱՆ

Երևանի «Հայբուսակ» համալսարանի բազային քոլեջի ուսանող
marybabayan10@gmail.com

ՆԻՆԱ ՀՈԲՈՍՅԱՆ

ՀՀ ԳԱԱ Օրգանական և դեղագործական քիմիայի
գիտատեխնոլոգիական կենտրոնի առաջատար գիտաշխատող,
Երևանի «Հայբուսակ» համալսարանի գիտության գծով պրոռեկտոր, ք.գ.դ.,
դոցենտ
ninahobosyan@mail.ru

DOI: 10.54503/978-9939-1-2075-1-406

Համառոտագիր

Սույն աշխատանքում ներկայացված են կադմիումի (II) ագետատի առկայությամբ ընթացող պիրազոլային ածանցյալների յոդացման առանձնահատկությունները: Հետազոտության օբյեկտները N-պրոպարգիլ-, C-, N-ալկիլ խմբերով պիրազոլային միացություններ են: Կախված ռեագենտների մոլային հարաբերակցությունից՝ բացահայտվել են DMSO-ում պրոպարգիլային ֆրագմենտի մասնակցությամբ մոնո- և եռյոդ տեղակալված արգասիքների ստացման արդյունավետ ուղիներ: Ուսումնասիրվել են էլեկտրոնդոնոր խմբեր պարունակող պիրազոլային օղակի C-4 դիրքի էլեկտրոֆիլ յոդացման սկզբունքները՝ կադմիումի (II) ագետատի ազդեցությամբ: Պարզվել է, որ միայն պրոպարգիլային տեղակալիչ պարունակող պիրազոլի ածանցյալի յոդացումն ընթանում է եռակի կապի CH-թթվային կենտրոնի մասնակցությամբ և հանգեցնում համապատասխան յոդալկինի: Վերջինիս հետագա էլեկտրոֆիլային յոդացումն ուղեկցվում է եռյոդ տեղակալված համապատասխան ածանցյալի ստացմամբ:

Մերիլ խմբերի ներմուծումը պրոպարգիլային տեղակալիչով պիրազոլային օղակ մեծացնում է արոմատիկ օղակի նուկլեոֆիլությունը և խթանում

է մրցակցային յոդացման ռեակցիաների ընթացքը օդակի տեղակալման ուղղությամբ: Առաջարկվել են ինչպես եռակի կապի, այնպես էլ պիրազոլային օդակի յոդացման հնարավոր ուղիներ, որոնք ներառում են ացետիլ հիպոյոդիտի ուղղակի մասնակցություն:

Բանալի բառեր և բառակապակցություններ՝ յոդպիրազոլային ածանցյալներ, յոդացում, պրոպարգիլային միացություններ, պիրազոլի օդակ, կադմիումի (II) ացետատ:

REGIOSELECTIVE IODINATION OF PYRAZOLE DERIVATIVES IN THE PRESENCE OF CADMIUM (II) ACETATE

HAYKANUSH POGOSYAN

National Academy of Sciences of the Republic of Armenia
Scientific and Technological Centre of Organic and Pharmaceutical Chemistry,
Junior researcher
haykanushpoghosyan98@gmail.com

LILIT HAKOBYAN

National Academy of Sciences of the Republic of Armenia
Scientific and Technological Center of Organic and Pharmaceutical Chemistry,
Junior researcher
lilit.hakobyan1997@mail.ru

LILIT AYZAZYAN

Yerevan “Haybusak” University, student
lilitayvazyan272005@mail.ru

MERI BABAYAN

Yerevan “Haybusak” basic college, student
marybabayan10@gmail.com

NINA HOBOSYAN

National Academy of Sciences of the Republic of Armenia
Scientific and Technological Center of Organic and Pharmaceutical Chemistry, Leading researcher
Yerevan “Haybusak” University
Vice-rector for Scientific Affairs,
Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor
ninahobosyan@mail.ru

Abstract

The present study focuses on the iodination of pyrazoles mediated by cadmium (II) acetate. The objects of research were compounds with pyrazole rings substituted by N-propargyl, C, N-alkyl groups. Depending on the molar ratios of the reagents, effective ways of obtaining mono- and triiodo-substituted products with the participation of the propargylic fragment in DMSO were elucidated. Induced by the

cadmium (II) acetate, the principles of electrophilic iodination of the C-4 position of the pyrazole ring containing electron-donating groups were revealed. The iodination of the pyrazole derivative with only a propargylic substituent was found to target the CH-acidic Center of the triple bond and to lead to the corresponding iodoalkyne

An iodo-substituted product with a triple bond is more reactive and prone to further electrophilic iodination, resulting in a triiodo-substituted derivative. The introduction of methyl groups in the pyrazole ring of derivatives with propargylic substituents contributed to the promotion of competitive iodination reactions due to the increase in nucleophilicity of the pyrazole ring. Possible pathways for both triple bond and pyrazole ring iodination involving acetyl hypoiodite were proposed.

Keywords and phrases: Iodopyrazole derivatives, iodination, propargylic compounds, pyrazole ring, cadmium (II) acetate

РЕГИОСЕЛЕКТИВНОЕ ИОДИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ АЦЕТАТА КАДМИЯ (II)

АЙКАНУШ ПОГОСЯН

младший научный сотрудник Научно-технологического
центра органической и фармацевтической химии
Национальной академии наук Республики Армения
haykanushpoghosyan98@gmail.com

ЛИЛИТ АКОБЯН

младший научный сотрудник Научно-технологического
центра органической и фармацевтической химии
Национальной академии наук Республики Армения
lilit.hakobyan1997@mail.ru

ЛИЛИТ АЙВАЗЯН

Студентка Ереванского университета «Айбусак»
lilitayvazyan272005@mail.ru

МЕРИ БАБАЯН

Студентка базового колледжа Ереванского инситута «Айбусак»
marybabayan10@gmail.com

НИНА ОБОСЯН

ведущий научный сотрудник Научно-технологического
центра органической и фармацевтической химии Национальной академии наук
Республики Армения,
проректор по вопросам науки Ереванского университета «Айбусак», д.х.н.
ninahobosyan@mail.ru

Аннотация

Работа посвящена изучению реакций йодирования замещенных пиразолов в присутствии ацетата кадмия (II). Объектами исследования являлись производ-

ные пиразолов с замещенными N-пропаргильными-, C-, N-алкильными группами. В зависимости от мольных соотношений реагентов выявлены эффективные пути получения моно- и триодзамещенных продуктов с участием пропаргильного фрагмента при проведении реакции в ДМСО. Выявлены закономерности протекающего под действием ацетата кадмия (II) электрофильного йодирования положения C-4 пиразольного кольца, содержащего электронодонорные группы. Установлено, что йодирование производного пиразола, имеющего только пропаргильный заместитель, протекает по СН-кислотному центру тройной связи, приводя к соответствующему йодалкину.

Дальнейшее йодирование иодалкина осуществляется по пути электрофильного присоединения с образованием триодзамещенного продукта.

Введение метильных групп в пиразольное кольцо с пропаргильным заместителем способствовало увеличению нуклеофильности пиразольного кольца и протеканию конкурентных реакций оодирования ароматического кольца. Предложены возможные пути йодирования как тройной связи, так и пиразольного кольца с участием ацетилгипоиодита.

Ключевые слова: иодопиразольные производные, йодирование, пропаргильные соединения, пиразольное кольцо, ацетат кадмия (II).

Ներածություն

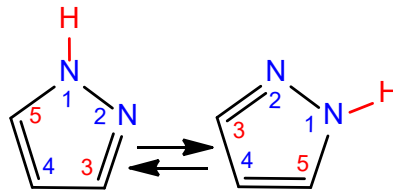
Պիրազոլային ածանցյալները հայտնի են որպես բազմակողմանի կառուցվածքային տարրեր օրգանական սինթեզներում, ինչպես նաև բժշկական քիմիայում տարաբնույթ բարդ հետերոցիկլիկ համակարգերի ստացման համար [1, 2]: Մշակվել են թերապևտիկ կիրառությունների լայն շրջանակով օժտված՝ ներառյալ հակաբորբոքային, հակաքաղցկեղային, հակաբակտերիալ, ցավազրկող, կենտրոնական նյարդային համակարգի վրա ազդող, ինչպես նաև ազոթօքսիդային օգտագործվող բազմաթիվ տեղակալված պիրազոլների ստացման եղանակներ: 4-յոդպիրազոլներն արժեքավոր միջանկյալ միացություններ են զուգակցման և հալոգենմետաղ փոխանակման ռեակցիաներում [3]: Գրականության մեջ հայտնի են օքսիդիչների ներկայությամբ պիրազոլային օդակի յոդացման բազմաթիվ եղանակներ: Առաջարկվել է պիրազոլներից 4-յոդպիրազոլների ստացման արդյունավետ մեթոդ յոդի ներկայությամբ՝ ն-բութիլտրիֆենիլֆոսֆոնիումի պերօքսոդիսուլֆատի $[(n\text{-BuPPH}_3)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ կիրառմամբ [4]: Մշակվել է նաև պիրազոլային օդակի 4-րդ դիրքի ընտրողական յոդացման էկոլոգիապես ընդունելի մեթոդ յոդի և ջրածնի պերօքսիդի ջրային լուծույթի համատեղ կիրառմամբ [5]: Այս մեթոդը հաջողությամբ կիրառվել է տարբեր տեղակալված պիրազոլային ելանյութերի դեպքում՝ բարձր ելքերով ապահովելով համապատասխան 4-յոդպիրազոլների ստացումը: Չինացի հեղինակների կողմից վերջերս ներկայացվել է արոմատացմամբ և օքսիդիչ յոդացմամբ ընթացող 1-արիլ-4-յոդպիրազոլ-3-ոլների ստացման նոր եղանակ [6]: Դիտարժան է նաև TBAHal (տետրա-ն-բութիլամոնիումի հալոգենիդներ)/օքսոն համակարգի կիրառմամբ տարբեր հետերոցիկլերի, այդ թվում պիրազոլների

հալոգենացման իրականացումը: Այսպես, յոդացումն իրականացվել է 90–95% էլքերով, իսկ ստացված պիրազոլներն հաջողությամբ կիրառվել են զուգակցման տարբեր ռեակցիաներում՝ հանգեցնելով արիլացված, ակլինացված և սուլֆոնացված պիրազոլների [7]: Նշենք, որ տարբեր էլեկտրոնոակցեպտոր տեղակալիչներով N-բենզիլպիրազոլային ածացյալները յոդացվել են նաև CAN-ի (ցերիումամոնիումի նիտրատի, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$) առկայությամբ՝ 4-յոդպիրազոլների ստացմամբ [8]: 4-յոդտեղակալված պիրազոլների սինթեզը հնարավոր է նաև իրականացրել KI/KIO_3 համակարգով՝ H_2SO_4 -ի առկայությամբ [9]: Ռուս գիտնականների կողմից մշակվել են նաև 4-յոդպիրազոլային ածանցյալների ստացման էլեկտրաքիմիական մեթոդներ [10]: էլեկտրոնոակցեպտոր խմբերով արոմատիկ միացությունների յոդացումն իրականացվել են նաև N-յոդսուլցինիմիդի (NIS) առկայությամբ, 0°C -ից մինչև 20°C ջերմաստիճանի միջակայքում [11]: Նկարագրված են նաև յոդացման ռեակցիաներ, որոնց նախորդում են տարբեր փոխակերպումներ՝ դեհիդրատացում, արոմատացում [12, 13]: Առաջարկվել է պիրազոլային ածանցյալների և այլ արոմատիկ միացությունների յոդացման յուրօրինակ մեթոդ՝ կալիումի ֆերրատ/ մոնոմորիլոնիտ համակարգի կիրառմամբ [14]:

Այսպիսով՝ չնայած այն հանգամանքին, որ պիրազոլների սինթեզի և կիրառությունների վերաբերյալ հրապարակվել են բազմաթիվ հոդվածներ, դրանցում սակավաթիվ են պիրազոլների քիմիական ակտիվության հետ առնչվող աշխատանքները: Այս աշխատանքում մենք կներկայացնենք պիրազոլային օղակի էլեկտրոֆիլ յոդացման ռեակցիաների օրինաչափությունները: Մեր կողմից հավաքագրված գրական տվյալներում բացակայում են կադմիումի (II) ագետատի ներկայությամբ իրականացվող յոդացման ռեակցիաների օրինակներ: Նմանատիպ տվյալների բացակայությունը խթան հանդիսացավ՝ խմբի հետագա ուսումնասիրություններն ուղղորդելու էլեկտրոններով հարուստ պիրազոլային միացությունների յոդացման ռեակցիաների օրինաչափությունների բացահայտմանը:

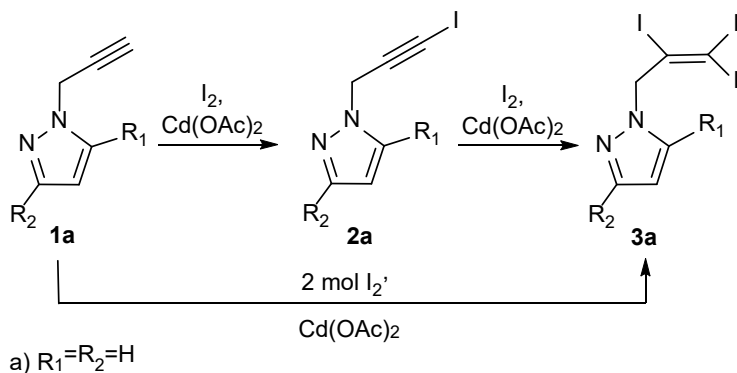
Արդյունքների քննարկում

Հայտնի է, որ պիրազոլներն էլեկտրոններով հարուստ հետերոցիկլիկ համակարգեր են և կարող են լայնորեն կիրառվել օրգանական սինթեզներում՝ հաշվի առնելով դրանց քիմիական հատկությունների բազմազանությունը: Պիրազոլային կմախքի երեք դիրքերը՝ N1, N2, C4 օժտված են նուկլեոֆիլային բնույթով, իսկ C3, C5 դիրքերը՝ էլեկտրոֆիլային (**Նկար 1**) [15]:



Նկար 1. Պիրազոլի կառուցվածքը:

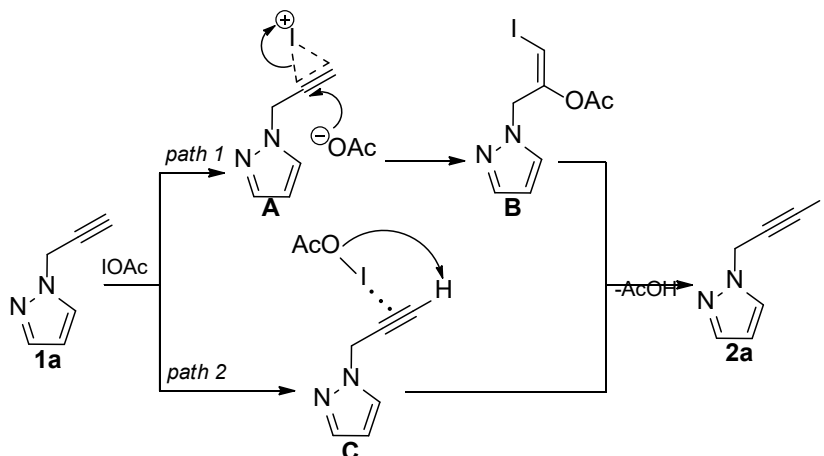
Հետևաբար, կախված ռեակցիայի պայմաններից պիրազոլային օդակի ֆունկցիոնալացումը կարելի է իրականացնել և՛ նուկլեոֆիլներով (C3 և C5 դիրքերում), և՛ էլեկտրոֆիլներով (C4-դիրքում և/կամ ազոտի ատոմներից որևէ մեկի մասնակցությամբ): Պիրազոլային օդակի պիրոլային և պիրիդինային ազոտի ատոմներից նուկլեոֆիլային հատկությամբ է օժտված պիրիդինային ազոտը [15]: Նախորդ աշխատանքներում մեր խմբի կողմից նկարագրված է կադմիումի ագետատով հարուցվող պրոպարգիլային ածանցյալների յոդացման նոր ուղի բևեռային պրոտոնային և ապրոտոնային լուծիչներում [16]: Հետագա ուսումնասիրությունները նպատակահարմար գտանք ուղղորդելու N-պրոպարգիլ տեղակալված պիրազոլային ածանցյալների ոլորտ, քանի որ աշխատանքներում հետազոտություններն իրականացվել էին պրոպարգիլային համակարգերի մասնակցությամբ: Հիմնվելով ներկայացված աշխատանքների վրա որպես նպատակային սուբստրատներ ընտրվել են տարաբնույթ տեղակալիչներ պարունակող պիրազոլային ածանցյալներ: Կադմիումի (II) ագետատի ներկայությամբ յոդացման ռեակցիայի ուսումնասիրությունը սկսել ենք մոդելային 1-(պրոպ-2-ին-1-իլ)-1H-պիրազոլից, որտեղ պրոպարգիլային խումբն օպտիմալորեն համակցված է պիրազոլային օդակի հետ (**Սխեմա 1**):



Սխեմա 1. Պրոպինիլպիրազոլի ածանցյալների յոդացում 1a, 2a:

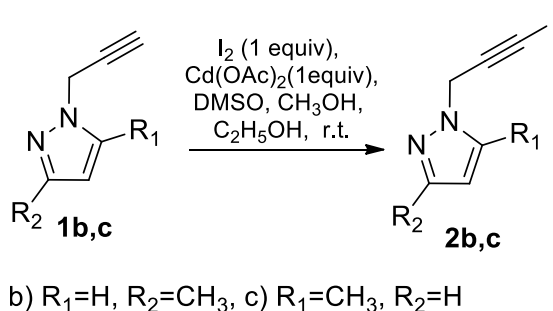
Յոդացումն իրականացվել է սենյակային ջերմաստիճանում, բևեռային ապրոտոնային (ԴՄՍՕ) և պրոտոնային լուծիչների (մեթանոլ, էթանոլ) ներկայությամբ: Պարզվել է, որ 1-(պրոպ-2-ին-1-իլ)-1H-պիրազոլի (**1a**) յոդացումը սուբստրատ/յոդ/կադմիումի (II) ագետատ 1/1/1 քանակաչափական հարաբերությամբ արդյունավետորեն ընթանում է ԴՄՍՕ-ում՝ հանգեցնելով 1-(3-յոդոպրոպ-2-ին-1-իլ)-1H-պիրազոլի (70 % ելք) (**2a**): Նույն սուբստրատի յոդացումը, սուբստրատ/յոդ/կադմիումի (II) ագետատ 1/2/1 մոլային հարաբերությամբ, ուղեկցվում է եռյոդտեղակալված ածանցյալի՝ 1-(2,3,3-տրյոդոալիլ)-1H-պիրազոլի առաջացմամբ (**3a**, 55% ելք): Հարկ ենք համարում նշել, որ 1-(2,3,3-տրյոդոալիլ)-1H-պիրազոլը ստացվում է նաև 1-(3-յոդոպրոպ-2-ին-1-իլ)-1H-պիրազոլի **2a** յոդացումից (**3a**, 75% ելք): Նախորդ աշխատանքների հիման վրա առաջարկված կադմիումի ագետատով հարուցվող յոդացման ռեակցիայի մեխանիզմը կիրառելի է նաև սույն աշխատանքում օգտագործված 1-(պրոպ-2-ին-1-իլ)-1H-

պիրազոլի յոդացման օրինաչափությունները պարզաբանելիս: Այսպիսով, էլեկտրոֆիլային յոդի աղբյուրներ կարելի է համարել և՛ ակտիվ միջանկյալ նյութ ացետիլ հիպոյոդիտը (IOAc), և՛ մոլեկուլային յոդը, որի էլեկտրոֆիլությունը մեծանում է կադմիումի (II) ացետատով բևեռացվելու արդյունքում: Ացետիլ հիպոյոդիտի փոխազդեցությունը պիրազոլային ածանցյալի պրոպարգիլային ֆրագմենտի հետ կարելի է ներկայացնել երկու հնարավոր ուղղություններով. յոդոնիումային կոմպլեքսի (1-ուղի) և π -կոորդինացված մասնիկների (2-ուղի) առաջացմամբ: Միջանկյալ B և C մասնիկների հետագա կայունացումը քաղախաթթվի պոկմամբ հանգեցնում է 1-(3-յոդոպրոպ-2-ին-1-իլ)-1H-պիրազոլի **2a** ստացմանը (**Սխեմա 2**):



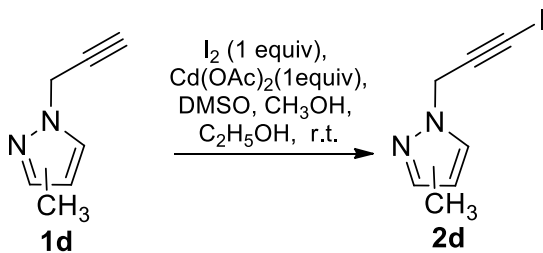
Սխեմա 2. Պրոպինիլպիրազոլի յոդացման հավանական մեխանիզմը ացետիլ հիպոյոդիտով:

Պրոպարգիլպիրազոլը համապատասխանաբար 3-մեթիլ-1-(պրոպ-2-ին-1-իլ)-1H-պիրազոլով **1b** կամ 5-մեթիլ-1-(պրոպ-2-ին-1-իլ)-1H-պիրազոլով **1c** փոխարինելիս յոդացման ռեգիոսելեկտիվությունը փոխվում է՝ կախված ելանյութերի մոլային հարաբերակցությունից. սուբստրատ/յոդ/կադմիումի ացետատ 1:1:1 հարաբերության դեպքում յոդացման թիրախ է հանդիսանում միայն եռակի կապը՝ հանգեցնելով համապատասխանաբար 1-(3-յոդոպրոպ-2-ին-1-իլ)-3-մեթիլ-1H-պիրազոլի **2b** և 1-(3-յոդոպրոպ-2-ին-1-իլ)-5-մեթիլ-1H-պիրազոլի **2c** (**Սխեմա 3**):



Սխեմա 3. Պրոպինիլպիրազոլի **1b**, **1c** ածանցյալների յոդացում:

Յոդացման ռեակցիան ուսումնասիրվել է նաև 3(5)-մեթիլ-1-(պրոպ-2-ին-1-իլ)-1H-պիրազոլների խառնուրդի **1d** (60(**1c**)/40(**1b**)% մոլային հարաբերակցությամբ) օրինակով (**Սխեմա 4**):

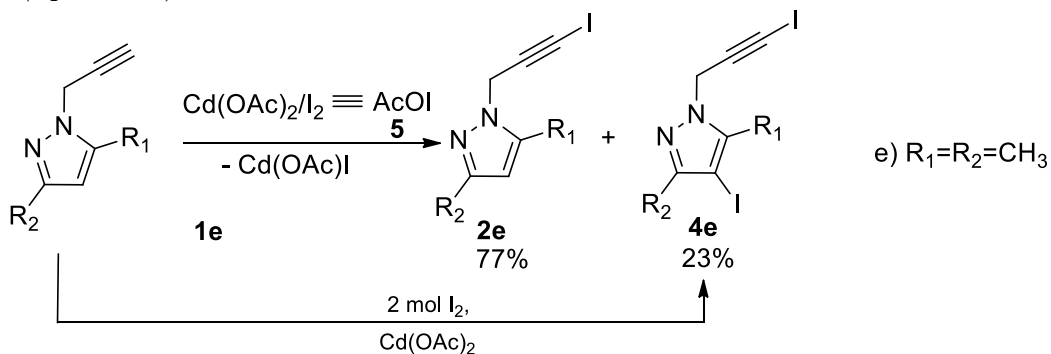


1d_{mixture} = 60% (**1c** izomer) / 40% (**1b** izomer)

Սխեմա 4. Պրոպինիլպիրազոլի 1d ածանցյալի յոդացում:

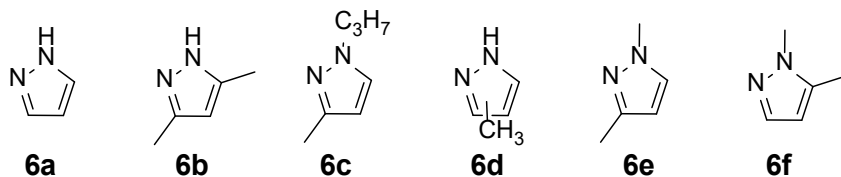
Համաձայն 'H ՄՄՌ տվյալների՝ յոդացումը կրկին ընթացել է եռակի կապի ջրածնի ատոմի տեղակալման ուղիով՝ հանգեցնելով ելանյութերի մոլային հարաբերությանը համապատասխան 1-(3-յոդոպրոպ-2-ին-1-իլ)-3(5)-մեթիլ-1H-պիրազոլների **2d** խառնուրդի:

Հետաքրքիր էր ուսումնասիրել պիրազոլային օղակի քիմիական վարքը երկու էլեկտրադոնոր մեթիլ խմբերի առկայության դեպքում: Այդ պատճառով որպես մոդելային նուկլեոֆիլային սուբստրատ ընտրվել է 3,5-դիմեթիլ-1-(պրոպ-2-ին-1-իլ)-1H-պիրազոլ (**1e**): Հետազոտվել է կադմիումի (II) ագետատով հարուցվող յոդացման ռեակցիայի ռեգիոսելեկտիվությունը՝ կախված փոխազդող նյութերի մոլային հարաբերությունից, ինչպես նաև լուծիչի բնույթից: Նախորդ աշխատանքներից [**16a**] հայտնի է, որ այս ռեակցիաներում որպես էլեկտրոֆիլային յոդի աղբյուր հանդես է հալիս ագետիլիիպոյոդիտը (**5**): Պարզվել է, որ բևեռային ապրոտոնային լուծիչ ԴՄՍՕ-ում սուբստրատ/յոդ/կադմիումի (II) ագետատ 1/1/1 մոլային հարաբերակցության դեպքում առաջացել է երկու նյութերից բաղկացած խառնուրդ՝ 1-(3-յոդոպրոպ-2-ին-1-իլ)-3,5-դիմեթիլ-1H-պիրազոլ (**2e**) և 4-յոդ-1-(3-յոդոպրոպ-2-ին-1-իլ)-3,5-դիմեթիլ-1H-պիրազոլ (**4e**): Համաձայն 'H ՄՄՌ տվյալների՝ խառնուրդում առկա նյութերի մոլային հարաբերակցությունը համապատասխանաբար 4/1 է (**Սխեմա 5**):



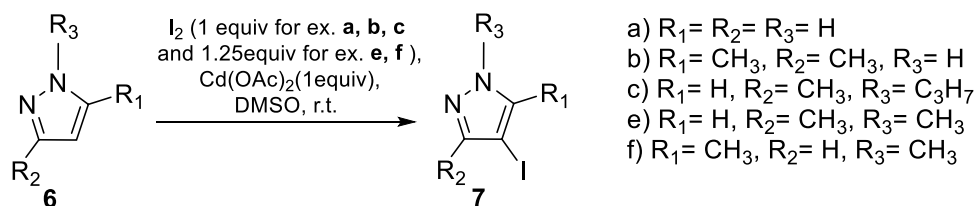
Սխեմա 5. Պրոպինիլպիրազոլի 1e ածանցյալի յոդացում:

Փորձարկվող սուբստրատների շարքը ընդլայնելու և պիրազոլային օղակի վրա պրոպարգիլային խմբի ազդեցությունը բացառելու նպատակով որպես մոդելային միացություններ ընտրվել են 1*H*-պիրազոլը, 3,5-դիմեթիլ-1*H*-պիրազոլը, 3-մեթիլ-1-պրոպիլ-1*H*-պիրազոլը, 3(5)-մեթիլ-1*H*-պիրազոլը, 1,3-դիմեթիլ-1*H*-պիրազոլը, 1,5-դիմեթիլ-1*H*-պիրազոլը, ինչը կնպաստի մրցակցային էլեկտրոֆիլային գրոհների ուղղությունների թվի նվազմանը (**Նկար 2**):

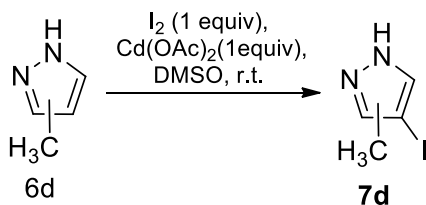


Նկար 2. Պիրազոլային ածանցյալներ:

1*H*-պիրազոլը, 3,5-դիմեթիլ-1*H*-պիրազոլը, 3-մեթիլ-1-պրոպիլ-1*H*-պիրազոլը, 3(5)-մեթիլ-1*H*-պիրազոլը, 1,3-դիմեթիլ-1*H*-պիրազոլը, 1,5-դիմեթիլ-1*H*-պիրազոլը յոդացնելիս սուբստրատ/ յոդ/ կադմիումի ացետատ 1:1:1 մոլային հարաբերությամբ ստացվում են պիրազոլային օղակի C4 դիրքի համապատասխան յոդտեղակալված ածանցյալները՝ 4-յոդ-1*H*-պիրազոլ, 4-յոդ-3,5-դիմեթիլ-1*H*-պիրազոլ, 4-յոդ-3-մեթիլ-1-պրոպիլ-1*H*-պիրազոլ, 4-յոդ-3(5)-մեթիլ-1*H*-պիրազոլ, 4-յոդ-1,3-դիմեթիլ-1*H*-պիրազոլը, 4-յոդ-1,5-դիմեթիլ-1*H*-պիրազոլը (*Միտումա 6, 7*):



Միտումա 6. Պիրազոլի 6*a*-*c*, 6*e*, 6*f* ածանցյալների յոդացում:



Միտումա 7. Պիրազոլի 6*d* ածանցյալի յոդացում:

Ստացված յոդպիրազոլային ածանցյալների էլքերի մեծացումը համահունչ է ակիլ խմբերի էլեկտրադոնոր ազդեցությամբ պայմանավորված պիրազոլային օղակի նուկլեոֆիլության աճին: Նշված սուբստրատները յոդի կրկնակի ավելցուկով մշակելիս ռեակցիայի ռեգիոքիմիան չի փոխվել՝

յողվացվել է միայն պիրազոլային օղակի առավել նուկլեոֆիլային C4-դիրքը:

Այսպիսով՝ ներկայացվող աշխատանքում ուսումնասիրվել և ամփոփվել են կադմիումի (II) ացետատով N-պրոպարգիլ-, C-, N-ալկիլխմբերով պիրազոլային միացությունների յողացման օրինաչափությունները:

Փորձնական մաս

^1H և ^{13}C ՄՄՌ սպեկտրները հանված են 303 Կ ջերմաստիճանում 300 և 75,462 ՄՀց աշխատանքային հաճախականություններով և ՏՄՍ ներքին ստանդարտով «Varian Mercury-300 VX» սարքի կիրառմամբ CDCl_3 -ում կամ 1/3 հարաբերությամբ $\text{DMSO}-d_6/\text{CCl}_4$ լուծույթում: Ազդանշանների վերագրումները կատարվել են 2D DEPT և HMQC սպեկտրների հիման վրա: Նրբաշերտ քրոմատագրումը և մշտադիտարկումը իրականացվել են «Silica gel 60 F_{254} » թիթեղների վրա, հայտածումը՝ ՈՒՄ լույսով, յողի գոլորշիներով և կալիումի պերմանգանատի լուծույթով: Հալման ջերմաստիճանները որոշվել են «Stuart SMP11» սարքով բաց մագնոթային խողովակներում: ԻԿ և մասս-սպեկտրերը գրանցվել են համապատասխանաբար «Nicolet Avatar 330 FT-IR» և «XEVO G3 QToF» սպեկտրոմետրերով: Բոլոր օգտագործվող նյութերը ռեագենտային մաքրության են, անհրաժեշտության դեպքում մաքրվել են թորմամբ:

A եղանակ. Պրոպինիլպիրազոլի ածանցյալների յողացում 1a-e և 2a:

460 մգ, (2 մմոլ) կադմիումի (II) ացետատը լուծվել է 5 մլ H_2SO_4 -ում և կաթեցվել են պրոպինիլպիրազոլները (1a, b, c, d, e և 2a) (2 մմոլ), խառնվել է 30ր սենյակային ջերմաստիճանում, այնուհետև մաս-մաս ավելացվել է բյուրեղային յող (508 մգ, 2 մմոլ): Ռեակցիոն խառնուրդը խառնվել է ևս 4 ժամ, ընթացքը վերահսկվել է TLC-ով: Ռեակցիայի ավարտից հետո ռեակցիոն խառնուրդը ֆիլտրվել է, ֆիլտրատը հաջորդաբար մշակվել է 5 մլ նատրիումի թիոսուլֆատի 10% և 5 մլ նատրիումի կարբոնատի 20% ջրային լուծույթներով, էքստրակտվել դիքլորմեթանով և չորացվել մագնեզիումի սուլֆատով: Ֆիլտրելուց հետո լուծիչը հեռացվել է վակուումում, ստացված զանգվածը մաքրվել է վերաբյուրեղացմամբ:

1-(3-յողպրոպ-2-ին-1-իլ)-1H-պիրազոլ (2a). Արգասիքը ստացվել է A եղանակով H_2SO_4 -ում, էթանոլից վերաբյուրեղացման միջոցով ստացվել է բաց շագանակագույն պինդ նյութ, ելքը 70% (325 մգ), հ.ջերմ. 82 °C, $R_f = 0.6$ ($\text{C}_6\text{H}_{14}/(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 1:1): ^1H ՄՄՌ (300.086 ՄՀց, CDCl_3) մ.մ. $\delta = 7.57$ (դ, $J = 2.3$ Հց, 1H; H-5, Pz), 7.53 (դ, $J = 1.8$ Հց, 1H, H-3, Pz), 6.30 (դդ, $J = 2.3, 1.8$ Հց, 1H, H-4, Pz), 5.10 (u, 2H, CH_2): ^{13}C ՄՄՌ (75.464 ՄՀց, CDCl_3) մ.մ. $\delta = 140.1$ (5-C, Pz), 128.9 (3-C, Pz), 106.3 (4-C, Pz), 87.1 (CCH_2), 43.3 (CH_2), 4.0 (CI): ԲԼՄՍ (TOF MS AP+) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ հաշվարկված է $\text{C}_6\text{H}_5\text{IN}_2$, 232.9576, գտնված է 232.9621. ԻԿ ν max (սմ $^{-1}$), 2184($\text{C}\equiv\text{C}$), 1515 (Pz-օղակ):

1-(3-յողպրոպ-2-ին-1-իլ)-3-մեթիլ-1H-պիրազոլ (2b). Արգասիքը ստացվել է A եղանակով H_2SO_4 -ում, էթանոլից վերաբյուրեղացմամբ ստացվել է սպիտակ պինդ նյութ, ելքը 82 % (403 մգ), հ.ջերմ. 102-105 °C, $R_f = 0.64$ ($\text{C}_6\text{H}_{14}/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 1:1): ^1H ՄՄՌ (300.086 ՄՀց, CDCl_3) մ.մ. $\delta = 7.44$ (դ, $J = 2.3$ Հց, 1H, H-5, Pz), 6.05 (դկ, $J = 2.3, 0.5$ Հց, 1H, H-4, Pz), 5.00 (u, 2H, CH_2), 2.27 (դ, $J = 0.5, 3\text{H}$, CH_3): ^{13}C ՄՄՌ

(75.464 ՄՀգ, CDCl_3) մ.մ. $\delta=149.4$ (3-C, Pz), 129.6 (5-C, Pz), 105.9 (4-C, Pz), 87.3 (CCH_2), 43.0 (CH_2), 13.6 (CH_3), 3.9 (Cl): ԲԼՄՍ (TOF MS ES+) $[\text{M}+\text{H}]^+$ հաշվարկված է $\text{C}_7\text{H}_7\text{IN}_2$, 246.9732, գտնված է 246.9783: ԻԿՆ max (սմ⁻¹), 2193($\text{C}\equiv\text{C}$), 1516 (Pz-օղակ):

1-(3-յոդպրոպ-2-ին-1-իլ)-5-մեթիլ-1H-պիրազոլ (2c). Արգասիքը ստացվել է A եղանակով ԴՄՍՕ-ում, էթանոլից վերաբյուրեղացմամբ ստացվել է կաթնասպիտակ պինդ նյութ, ելքը 55 % (271 մգ), հ.ջերմ. 84-87 °C, $R_f = 0.61$ ($\text{C}_6\text{H}_{14}/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 1:1): ^1H ՄՄՌ (300.086 ՄՀգ, CDCl_3) մ.մ. $\delta=7.39$ (դ, $J = 1.8$ Hz, 1H, H-3, Pz), 6.04 (դկ, $J = 1.8, 0.8$ Hz, 1H, H-4, Pz), 5.00 (br, 2H, CH_2), 2.35 (br, 3H, CH_3); ^{13}C ՄՄՌ (75.464 ՄՀգ, CDCl_3) մ.մ. $\delta=139.0$ (3-C, Pz), 138.4 (5-C, Pz), 106.2 (4-C, Pz), 87.6 (CCH_2), 40.9 (CH_2), 11.1 (CH_3), 2.8 (Cl): ԲԼՄՍ (TOF MS ES+) $[\text{M}+\text{H}]^+$ հաշվարկված է $\text{C}_7\text{H}_7\text{IN}_2$, 246.9732, գտնված է 246.9742: ԻԿՆ max (սմ⁻¹), 2184 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1543 (Pz-օղակ):

1-(3-յոդպրոպ-2-ին-1-իլ)-3(5)-մեթիլ-1H-պիրազոլներ (2d). Համաձայն A եղանակի՝ 3(5)-մեթիլ-1-(պրոպ-2-ին-1-իլ)-1H-պիրազոլների (1d) (60%:40%) (240 մգ, 2.0 մմոլ) խառնուրդից ստացվել է 1-(3-յոդպրոպ-2-ին-ին-1-իլ)-3(5)-մեթիլ-1H-պիրազոլներ (2b,2c) (~60% : ~40%) 330 մգ, 67 % ելքով սպիտակ պինդ մնացորդ:

1-(3-յոդպրոպ-2-ին-1-իլ)-3,5-դիմեթիլ-1H-պիրազոլ (2e) և 4-յոդ-1-(3-յոդպրոպ-2-ին-1-իլ)-3,5-դիմեթիլ-1H-պիրազոլ (4e). Համաձայն A եղանակի՝ 3,5-դիմեթիլ-1-(պրոպ-2-ին-1-իլ)-1H-պիրազոլից (1e) (268 մգ, 2,0 մմոլ) ստացվում է 1-(3-յոդպրոպ-2-ին-1-իլ)-3,5-դիմեթիլ-1H-պիրազոլի և 4-յոդ-1-(3-յոդպրոպ-2-ին-1-իլ)-3,5-դիմեթիլ-1H-պիրազոլի խառնուրդ (2e, 4e) (150 մգ) բաց շագանակագույն պինդ մնացորդ:

• 1-(3-յոդպրոպ-2-ին-1-իլ)-3,5-դիմեթիլ-1H-պիրազոլ (2e). ^1H ՄՄՌ (300.086 ՄՀգ, CDCl_3) մ.մ. $\delta=5.83$ (br, 1H, H-4, Pz), 4.92 (u, 2H, CH_2), 2.30 (դ, $J = 0.8$ Hz, 3H, 5- CH_3), 2.22 (u, 3H, 3- CH_3).

• 4-յոդ-1-(3-յոդպրոպ-2-ին-1-իլ)-3,5-դիմեթիլ-1H-պիրազոլ (4e). ^1H ՄՄՌ (300.086 ՄՀգ, CDCl_3) մ.մ. $\delta=4.98$ (u, 2H, CH_2), 2.34 (u, 3H, 5- CH_3), 2.22 (u, 3H, 3- CH_3).

Նշված խառնուրդից (2e և 4e) 1-(3-յոդպրոպ-2-ին-1-իլ)-3,5-դիմեթիլ-1H-պիրազոլը (2e) առանձնացվել է էթանոլ/ H_2O (1:1 ծավալ հարաբերակցությամբ) համակարգով վերաբյուրեղացման միջոցով, ստացվել է 100 մգ սպիտակ պինդ նյութ: $R_f=0.69$ ($\text{C}_6\text{H}_{14}/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 1:1), հ. ջերմ. 120-122 °C. ^1H ՄՄՌ (300.086 ՄՀգ, CDCl_3) մ.մ. $\delta=5.83$ (br, 1H, H-4, Pz), 4.93 (u, 2H, CH_2), 2.29 (դ, $J = 0.6$ Հգ, 3H, 5- CH_3), 2.22 (u, 3H, 3- CH_3): ^{13}C ՄՄՌ (75.464 ՄՀգ, CDCl_3) մ.մ. $\delta=148.1$ (5-C, Pz), 139.4 (3-C, Pz), 106.1 (4-C, Pz), 87.8 (CCH_2), 40.4 (CH_2), 13.5 (CH_3), 11.1 (CH_3), 2.6 (Cl):

1-(2,3,3-տրիյոդալիլ)-1H-պիրազոլ (3a). Արգասիքը ստացվել է A եղանակով ԴՄՍՕ-ում, էթանոլից վերաբյուրեղացմամբ ստացվել է բաց շագանակագույն նյութ, ելքը 75 % (729 մգ), հ.ջերմ. 129 °C, $R_f = 0.75$ ($\text{C}_6\text{H}_{14}/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 1:1): ^1H ՄՄՌ (300.086 ՄՀգ, CDCl_3) մ.մ. $\delta=7.55$ (դդ, $J = 1.9, J = 0.6$ Հգ, 1H, H-3, Pz), 7.45 (դդ, $J = 2.3, 0.6$ Հգ, 1H, H-5, Pz), 6.29 (դդ, $J = 2.3, 1.9$ Հգ, 1H, H-4, Pz), 5.09 (u, 2H, CH_2): ^{13}C ՄՄՌ (75.464 ՄՀգ, CDCl_3) մ.մ. $\delta=140.3$ (5-C, Pz), 129.7

(3-C, Pz), 112.5 (=Cl), 106.4 (4-C, Pz), 66.7 (CH₂), 24.4 (=Cl₂): ԲԼՄՍ (TOF MS ES+) [M+H]⁺ հաշվարկված է C₆H₅I₃N₂, 486.7665, գտնված է 487.7255: ԻԿՖ max (սմ⁻¹), 1515 (Pz-օղակ):

В եղանակ. Պիրազոլի ածանցյալների յոդացում 6 a~ d:

230 մգ, (1 մմոլ) կադմիումի (II) ագետատը լուծվել է 5 մլ ԴՄՍՕ-ում և կաթեցվել են պիրազոլները (6 a~ d) (2 մմոլ), խառնվել է 30ր սենյակային ջերմաստիճանում, այնուհետև մաս-մաս ավելացվել է բյուրեղային յոդ (254 մգ, 1 մմոլ): Ռեակցիոն խառնուրդը խառնվել է ևս 1 ժամ, ընթացքը վերահսկվել է TLC-ով: Ռեակցիայի ավարտից հետո (4ժ) ռեակցիոն խառնուրդը ֆիլտրվել է, ֆիլտրատը հաջորդաբար մշակվել է 4 մլ նատրիումի թիոսուլֆատի 10% և 4 մլ նատրիումի կարբոնատի 20% ջրային լուծույթներով, էքստրակտվել դիքլորմեթանով և չորացվել մագնեզիումի սուլֆատով: Ֆիլտրելուց հետո լուծիչը հեռացվել է վակուումում, ստացված զանգվածը մաքրվել է վերաբյուրեղացմամբ:

4-յոդո-1H-պիրազոլ [8] (7a). Միացությունը սինթեզվել է ըստ В-եղանակի ԴՄՍՕ-ում, էթանոլից վերաբյուրեղացմամբ ստացվել է դեղնավուն պինդ նյութ, ելքը 65 % (126 մգ), հ.ջերմ. 91-93 °C, Rf = 0.69 (C₆H₁₄/(C₂H₅)₂O 1:1): ¹H ՄՄՌ (300.086 ՄՀգ, CDCl₃) մ.մ. δ=11.34 (br, 1H, NH), 7.66 (u, 2H, H-3,5, Pz); ¹³C ՄՄՌ (75.464 ՄՀգ, CDCl₃) մ.մ. δ=139.1 (3,5-C, Pz), 57.00 (4-C, Pz): ԲԼՄՍ (TOF MS ES+) m/z [M+H]⁺ հաշվարկված է C₃H₃IN₂, 194.9419, գտնված է 194.9411: ԻԿՖ max (սմ⁻¹), 1537 (Pz-օղակ):

4-յոդո-3,5-դիմեթիլ-1H-պիրազոլ [17, 18] (7b). Միացությունը սինթեզվել է ըստ В-եղանակի ԴՄՍՕ-ում, էթանոլից վերաբյուրեղացմամբ ստացվել է դեղնավուն պինդ նյութ, ելքը 81 % (180 մգ), հ.ջերմ. 118-120 °C, Rf = 0.65 (C₆H₁₄/(C₂H₅)₂O 1:1): ¹H ՄՄՌ (300.086 ՄՀգ, CDCl₃) մ.մ. δ=10.84 (br, 1H, NH), 2.28 (u, 6H, 3,5-CH₃): ¹³C ՄՄՌ (75.464 ՄՀգ, CDCl₃) մ.մ. δ= 146.8 (3,5-C, Pz), 63.3 (4-C, Pz), 13.1 (3,5-CH₃): ԲԼՄՍ (TOF MS ES+) m/z [M+H]⁺ հաշվարկված է C₅H₇IN₂, 222.9732, գտնված է 222.9734: ԻԿՖ max (սմ⁻¹), 1555 (Pz-օղակ):

4-յոդո-3-մեթիլ-1-պրոպիլ-1H-պիրազոլ (7c). Միացությունը սինթեզվել է ըստ В-եղանակի ԴՄՍՕ-ում: Նպատակային միացությունը դեղնավուն հեղուկ է, ելքը 88 % (220 մգ), եռ.ջերմ. 84 °C (2 մմ ս.ս.), Rf = 0.70 (C₆H₁₄/(C₂H₅)₂O 1:1): ¹H ՄՄՌ (300.086 ՄՀգ, CDCl₃) մ.մ. δ=7.33 (u, 1H, H-5, Pz), 4.00 (տ, J = 7.1, 2H, NCH₂), 2.25 (u, 3H, 3-CH₃), 1.91-1.79 (մ, 2H, CH₂, Pr), 0.91 (տ, J = 7.4, 3H, CH₃, Pr); ¹³C ՄՄՌ (75.464 ՄՀգ, CDCl₃) մ.մ. δ=150.6 (3-C, Pz), 134.1 (5-C, Pz), 58.6 (4-C, Pz), 54.2 (NCH₂), 23.8 (CH₂), 13.6 (CH₃, Pr), 11.2 (3-CH₃): ԲԼՄՍ (TOF MS ES+) m/z [M+H]⁺ հաշվարկված է C₇H₁₁IN₂, 251.0045, գտնված է 251.0029: ԻԿՖ max (սմ⁻¹), 1513 (Pz-օղակ):

4-յոդո-3(5)-մեթիլ-1H-պիրազոլ (7d). Միացությունը սինթեզվել է ըստ В-եղանակի ԴՄՍՕ-ում, էթանոլից վերաբյուրեղացմամբ ստացվել է դեղնավուն պինդ նյութ, ելքը 70 % (146 մգ), հ.ջերմ. 90-92 °C, Rf = 0.75 (C₆H₁₄/(C₂H₅)₂O 1:1): ¹H ՄՄՌ (300.086 ՄՀգ, CDCl₃) մ.մ. δ=10.94 (br, 1H, NH), 7.55 (u, 1H, CH, Pz), 2.27 (u, 3H, 3(5)-CH₃): ¹³C ՄՄՌ (75.464 ՄՀգ, CDCl₃) մ.մ. δ=144.9 (C, Pz), 140.9 (C, Pz), 59.8 (4-C, Pz), 12.1 (CH₃): ԲԼՄՍ (TOF MS ES+) m/z [M+H]⁺ հաշվարկված է C₄H₅IN₂,

208.9576, գտնված է 208.9556: $\text{H}^\gamma \text{ max}$ (սմ^{-1}), 1551 (Pz-օդակ):

C եղանակ. N-տեղակալված պիրազոլի ածանցյալների յոդացում 6e, 6f:

230 մգ, (1 մմոլ) կադմիումի (II) ացետատը լուծվել է 5 մլ H_2SO_4 -ում և կաթեցվել են N-տեղակալված պիրազոլի ածանցյալներ (6e, 6f) (1 մմոլ), խառնվել է 30ր սենյակային ջերմաստիճանում, այնուհետև մաս-մաս ավելացվել է բյուրեղային յոդ (318 մգ, 1,25 մմոլ): Ռեակցիոն խառնուրդը խառնվել է ևս 2 ժամ, ընթացքը վերահսկվել է TLC-ով: Ռեակցիայի ավարտվելուց հետո (3ժ), ռեակցիոն խառնուրդը ֆիլտրվել է, ֆիլտրատը հաջորդաբար մշակվել է 4 մլ նատրիումի թիոսուլֆատի 10% և 4 մլ նատրիումի կարբոնատի 20% ջրային լուծույթներով, էքստրակտվել դիքլորմեթանով և չորացվել մագնեզիումի սուլֆատով: Ֆիլտրելուց հետո լուծիչը հեռացվել է վակուումում, ստացված զանգվածը մաքրվել է վերաբյուրեղացմամբ:

4-յոդո-1,3-դիմեթիլ-1H-պիրազոլ [19] (7e). Միացությունը սինթեզվել է ըստ C-եղանակի H_2SO_4 -ում, ստացվել է դեղնավուն հեղուկ, եքը 68 % (151 մգ), հ.ջերմ. 98–100 °C, $R_f = 0.79$ ($\text{C}_6\text{H}_{14}/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 1:1): ^1H ՄՄՌ (300.086 ՄՀգ, CDCl_3) մ.մ. $\delta=7.30$ (ա, 1H, H-5, Pz), 3.83 (ս, 3H, NCH_3), 2.23 (ս, 3H, 3- CH_3): ^{13}C ՄՄՌ (75.464 ՄՀգ, CDCl_3) մ.մ. $\delta=150.9$ (3-C, Pz), 135.0 (5-C, Pz), 58.9 (4-C, Pz), 39.1 (NCH_3), 13.5 (3- CH_3):

4-յոդո-1,5-դիմեթիլ-1H-պիրազոլ [18–20] (7f). Միացությունը սինթեզվել է ըստ C-եղանակի H_2SO_4 -ում, ստացվել է դեղնավուն պինդ նյութ, եքը 72 % (160 մգ), հ.ջերմ. 99–101 °C, $R_f = 0.73$ ($\text{C}_6\text{H}_{14}/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 1:1): ^1H ՄՄՌ (300.086 ՄՀգ, CDCl_3) մ.մ. $\delta=7.41$ (ս, 1H; H-3, Pz), 3.85 (ս, 3H, NCH_3), 2.29 (ս, 5H; CH_3): ^{13}C ՄՄՌ (75.464 ՄՀգ, CDCl_3) մ.մ. $\delta=142.8$ (3-C, Pz), 140.1 (5-C, Pz), 58.9 (4-C, Pz), 37.5 (NCH_3), 11.4 (5- CH_3): $\text{F}^+\text{L}^+\text{M}^+\text{S}^+$ (TOF MS ES+) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ հաշվարկված է $\text{C}_5\text{H}_7\text{IN}_2$, 222.9732, գտնված է 222.9742: $\text{H}^\gamma \text{ max}$ (սմ^{-1}), 1524 (Pz-օդակ):

D եղանակ. Պիրազոլի ածանցյալների յոդացում 1a, 1e:

230 մգ, (1 մմոլ) կադմիումի (II) ացետատը լուծվել է 5 մլ H_2SO_4 -ում և կաթեցվել են պիրազոլի ածանցյալներ (1a, 1e) (1 մմոլ), խառնվել է 30ր սենյակային ջերմաստիճանում, այնուհետև մաս-մաս ավելացվել է բյուրեղային յոդ (508 մգ, 2 մմոլ): Ռեակցիոն խառնուրդը խառնվել է ևս 3 ժամ, ընթացքը վերահսկվել է TLC-ով: Ռեակցիայի ավարտվելուց հետո, ռեակցիոն խառնուրդը ֆիլտրվել է, ֆիլտրատը հաջորդաբար մշակվել է 6 մլ նատրիումի թիոսուլֆատի 10% և 6 մլ նատրիումի կարբոնատի 20% ջրային լուծույթներով, էքստրակտվել դիքլորմեթանով և չորացվել մագնեզիումի սուլֆատով: Ֆիլտրելուց հետո լուծիչը հեռացվել է վակուումում, ստացված զանգվածը մաքրվել է վերաբյուրեղացմամբ:

1-(2,3,3-էոյոդոալիլ)-1H-պիրազոլ (3a). Միացությունը սինթեզվել է ըստ D-եղանակի H_2SO_4 -ում, ստացվել է դեղնավուն հեղուկ, եքը 55 % (267 մգ): 1-(2,3,3-էոյոդոալիլ)-1H-պիրազոլի ֆիզիկական տվյալները նկարագրված են **A եղանակում**:

4-յոդո-1-(3-յոդոպրոպ-2-ին-1-իլ)-3,5-դիմեթիլ-1H-պիրազոլ (4e).

Միացությունը սինթեզվել է ըստ D-եղանակի H_2SO_4 -ում, էթանոլից վերաբյուրեղացմամբ ստացվել է սպիտակ պինդ նյութ, եքը 86 % (332 մգ),

h.ջերմ. 147–150 °C, Rf = 0.73 (C₆H₁₄/(C₂H₅)₂O 1:1): ¹H ՄՄՌ (300.088 ՄՀգ, [D6] DMSO/CCl₄ 1/3) մ.մ. δ=4.96 (u, 2H, CH₂N), 2.32 (u, 3H, 5-CH₃), 2.12 (u, 3H, 3-CH₃): ¹³C ՄՄՌ (75.465 ՄՀգ, [D6] DMSO/CCl₄ 1/3) մ.մ. δ=147.9 (C, Pz), 139.6 (C, Pz), 86.0 (CCH₂), 62.8 (4-C, Pz), 41.0 (CH₂), 13.3 (CH₃), 11.2 (CH₃), 10.8 (CI): ¹H ՄՄՌ (300.086 ՄՀգ, CDCl₃) մ.մ. δ=4.99 (u, 2H, CH₂N), 2.34 (u, 3H, 5-CH₃), 2.22 (u, 3H, 3-CH₃): ¹³C ՄՄՌ (75.465 ՄՀգ, CDCl₃) մ.մ. δ=150.1 (3-C, Pz), 140.8 (5-C, Pz), 87.4 (CCH₂), 63.9 (4-C, Pz), 41.8 (CH₂), 14.1 (3-C, CH₃), 12.1 (5-C, CH₃), 3.1 (CI): ԲԼՄՄ (TOF MS ES+) m/z [M+H]⁺ հաշվարկված է C₈H₈I₂N₂, 386.8855, գտնված է 386.8839: ԻԿՖ max (սմ⁻¹), 2187(C≡C), 1530 (Pz-օղակ):

Օգտագործված գրականության ցանկ

1. a) Guillou S., Bonhomme F., Ermolenko M., Janin Y., Tetrahedron 2011, 67, 8451; b) Gérard A.-L., Bouillon A., Mahatsekake C., Collot V., Rault S., Tetrahedron Lett. 2006, 47, 4665; c) McLaughlin M., Marcantonio K., Chen C., Davies I., Org. Chem. 2008, 73, 4309; d) Despotopoulou C., Klier L., Knochel P., Org. Lett. 11, 3326; e) Browne D., Vivat J., Plant A., Gomez-Bengoa E., Harrity J. P. A., J. Am. Chem.Soc. 2009, 131, 7762; f) Khan T., Kumar S., Venkatesh C., Ila H., Tetrahedron 2011, 67, 2961.
2. a) Brown A., Adv. Heterocycl. Chem. 2018, 126, 55; b) Kalaria P., Karad S., Raval D., Eur. J. Med. Chem. 2018, 158, 917; c) Kumar H., Saini D., Jain S., Jain N., Eur. J. Med. Chem. 2013, 70, 248.
3. Cheng D., Chen Z., Zheng Q., Synth. Commun. 2003, 33, 2671.
4. Gorjizadeh M., Afshari M., Naseh M., Russ. J. Gen. Chem. 2016, 86, 1931; b) R. Badri, M. Gorjizadeh, 2009. Chin. Chem. Lett. 20, 1439.
5. Kim M., Ruck R., Zhao D., Huffman M., Tetrahedron Lett. 2008, 49, 4026.
6. Liu J., Yang S., Dong R., Jin Z., Wang M., Chem J. Res. 2018, 42, 24.
7. Kour J., Khajuria P., Sharma A., Sawant S. D., Chem. Asian J., 2022, 17, e202200778.
8. Rodríguez-Franco M., Dorronsoro I., Hernández-Higueras A., Antequera G., Tetrahedron Lett. 2001, 42, 863.
9. Lyalin B., Petrosyan V., Russ. Chem. Bull. 2013, 62, 1044.
10. Lyalin B., Petrosyan V., Russ. J. Electrochem. 2013, 49, 497.
11. Chaikovskii V., Filimonov V., Skorokhodov V., Ogorodnikov V., Russ. J. Org. Chem. 2007, 43, 1278.
12. Junges A., Pittaluga E., Zanatta N., Martins M., Bonacorso H., Tetrahedron Lett. 2019, 60, 1385.
13. Waldo J., Mehta S., Larock R., J. Org. Chem. 2008, 73, 6666.
14. Keipour H., Khalilzadeh M., Mohtat B., Hosseini A., Zareyee D., Chin. Chem. Lett. 2011, 22, 1427.
15. Secrieru A., O'Neill P., Cristiano M., Molecules, 2019, 25, 42.
16. a) Sargsyan H., Balyan K., Pogosyan H., Movsisyan L., Hovsepyan V., Ayvazyan A., Hobosyan N., ChemistrySelect, 2024, 9, e202303432; b) Balyan K., Poghosyan H., Movsisyan L., Sargsyan H., Attaryan H., Ayvazyan A., Hobosyan N., Russ. J. Org. Chem. 2023, 59, 1625.
17. Ehlert M., Storr A., Thompson R., Can. J. Chem. 1992, 70, 1121.
18. Lyalin B., Petrosyan V., Ugrak B., Russ. Chem. Bull. 2010, 59, 1549.
19. Graig G., Eberle M., Irminger B., Schuckenbohmer A., Laimé Y., Muller P., Heterocycles, 2007, 71, 1967.
20. Sinyakov A., Vasilevskii S., Shvartsberg M., Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl), 1977, 26, 2142.