

А. Ш. Сунагатуллина (асп.), А. У. Ишбаева (асп.), А. Н. Латипов (студ.),
Р. Н. Шахмаев (к.х.н., доц.), В. В. Зорин (чл.-корр. АН РБ, д.х.н., проф., зав. каф.)
Синтез (1*E*)- и (1*Z*)-3-иод-1-хлорпроп-1-ена

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра биохимии и технологии микробиологических производств
450062, Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел. (347) 2431935, e-mail: biochem@rusoil.net

A. Sh. Sunagatullina, A. U. Ishbaeva, A. N. Latipov, R. N. Shakhmaev, V. V. Zorin
Synthesis of (1*E*)- and (1*Z*)-1-chloro-3-iodoprop-1-ene

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450062 Ufa, Russia; ph. (347) 2431935, e-mail: biochem@rusoil.net

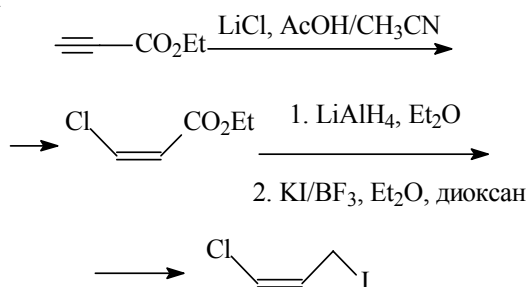
Исследована возможность получения на основе промышленно доступного 1,3-дихлорпропена стереохимически чистых 3-иод-1-хлорпроп-1-енов — перспективных синтонов для различных реакций кросс-сочетания (реакции Негishi, Соногашира, Сузуки, Стилле, Хека). Установлено, что при взаимодействии (*E*)- и (*Z*)-1,3-дихлорпропенов с KI в ДМФА при комнатной температуре в течение 3 ч с высоким выходом образуются соответствующие изомеры 3-иод-1-хлорпроп-1-ена. Изомеризация двойной связи при этом практически не наблюдается.

Ключевые слова: 1,3-дихлорпропен; 3-иод-1-хлорпроп-1-ен; винилхлориды; нуклеофильное замещение.

The possibility of synthesis some substituted stereochemically pure *trans*- and *cis*- 1-chloro-3-iodoprop-1-enes, perspective syntons for various cross-coupling reactions (reactions of Negishi, Sonogashira, Suzuki, Stille, Heck) was investigated using commercially available 1,3-dichloropropene. The interaction of (*E*)- and (*Z*)-1,3-dichloropropene with KI in DMF at room temperature during 3 hours afforded the corresponding isomers of 1-chloro-3-iodoprop-1-ene. Thus the isomerization of double bond is not practically observed.

Key words: 1,3-dichloropropene; 1-chloro-3-iodoprop-1-ene; vinylchlorides; nucleophilic substitution.

Сtereохимически чистые изомеры 3-иод-1-хлорпроп-1-ена являются весьма востребованными соединениями в синтетической органической химии. Это связано со способностью винилхлоридов активно вступать в различные реакции кросс-сочетания, протекающие с сохранением конфигурации двойной связи (реакции Негishi, Соногашира, Сузуки, Стилле, Хека) ^{1–5} в совокупности с наличием у них активного иода в аллильном положении. Однако использование этих синтонов ограничено их труднодоступностью. Так, в синтезе 12(*S*), 20-дигидроксиэйкоза-5(*Z*), 8(*Z*), 10(*E*), 14(*Z*)-тетраеновой кислоты — эндогенного сосудосужающего агента, ключевой синтон (1*Z*)-3-иод-1-хлорпроп-1-ен был получен в три стадии: стереоселективным гидрохлорированием этилового эфира пропаргиловой кислоты, восстановлением этилового эфира (2*Z*)-3-хлоракриловой кислоты и иодированием полученного спирта. Общий выход продукта при этом составил 63% ⁶.



Нами исследована возможность получения данных синтонов на основе промышленно доступного 1,3-дихлорпропена — побочного продукта хлорирования пропилена. *Цис*- и *транс*-изомеры 1,3-дихлорпропена имеют высокую разницу в температурах кипения и легко разделяются ректификацией. Нами установлено, что при взаимодействии (*E*)- и (*Z*)-1,3-дихлорпропенов (**1** и **2**) с иодидами щелочных металлов (NaI, KI) в полярных апротонных растворителях (ацетонитриле, ацетоне, ДМФА) происходит замещение хлора в аллильном положении на иод с образованием соответствующих

Дата поступления 25.01.11

изомеров 3-иод-1-хлорпроп-1-ена (**3** и **4**) при незначительной изомеризации двойной связи. Наилучшие результаты получены при использовании КІ в ДМФА, в этих условиях реакция протекает при комнатной температуре в течение 3 ч, а количество образующегося побочного изомера не превышает 1%. С увеличением времени доля продуктов реакции изомеризация основного продукта существенно возрастает и через 8 ч составляет около 5%.



Стереохимическая индивидуальность и конфигурация двойной связи полученных соединений были подтверждены ГЖХ-анализом на капиллярной колонке и данными ЯМР-спектроскопии. Химический сдвиг аллильных С-атомов (*E*)-3-иод-1-хлорпроп-1-ена примерно на 4 м.д. превышает химический сдвиг аналогичного атома (*Z*)-3-иод-1-хлорпроп-1-ена. Такое характерное ⁷ смещение сигналов аллильных атомов углерода транс-алкенов в более слабое поле однозначно подтверждает пространственную конфигурацию этих непредельных соединений.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны в CDCl_3 на приборе Bruker AM-300 (рабочая частота 300 и 75.47 МГц соответственно), внутренний стандарт – ТМС. Хроматографический анализ проводили на аппаратно-программном комплексе Хроматэк-Кристалл 5000 с пламенно-ионизационным детектором. Использовали капиллярную колонку Sol Gel-Wax (60 метров), температура испарителя 250 °С, температура детектора 270 °С. Анализ проводили в режиме программирования температуры от 50 до 250 °С со скоростью 10 °С/мин, газ-носитель – гелий (1.8 мл/мин).

(1E)-3-iod-1-хлорпроп-1-ен (3). К раствору 1.66 г (10 ммоль) KI в 8 мл ДМФА прибавляли 0.55 г (5 ммоль) (E)-1,3-дихлорпропена (1). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч. Затем приливали 5 мл воды и 5 мл пентана, органический слой отделяли, а водный экстрагировали пентаном (3×5 мл). Объединенные органические слои промывали насыщенным раствором NaCl и сушили Na_2SO_4 . После удаления растворителя сырой продукт очищали методом колоночной хроматографии (SiO_2 , гексан — хлороформ, 5:1). Выход 0.79 г (78%). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.86 д (2H, CH_2I , J 7.5 Гц), 6.20-6.31 м (2H, $\text{CH}=\text{CH}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 0.69 (CH_2I), 121.34 ($\text{ClCH}=\text{}$), 130.90 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$).

(1Z)-3-иод-1-хлорпроп-1-ен (4). Получали из (Z)-1,3-дихлорпропена (2) аналогично (3). Выход 0.75 г (74%). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.99 д (2H, CH_2I , J 7.7 Гц), 6.10–6.18 м (2H, $\text{CH}=\text{CH}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: –3.35 (CH_2I), 122.15 ($\text{ClCH}=\text{}$), 128.38 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$).

Литература

1. Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis. Ed. E. Negishi.— N. Y.: Wiley interscience, 2002.— 3424 p.
2. de Meijere A., Diederich F. Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions.— N.-Y.: Wiley-VCH, 2004.— 938 p.
3. Tsuji J. Palladium Reagents and Catalysts: Innovations in Organic Chemistry.— Chichester: Wiley, 1995.— 560 p.
4. Ишбаева А. У., Шахмаев Р. Н., Зорин В. В. // ЖОрХ.— 2010.— Т.46, №2.— С. 183.
5. Ишбаева А. У., Шахмаев Р. Н., Спирихин Л. В., Зорин В. В. // Баш. хим. ж.— 2010.— Т. 16, №1.— С. 30.
6. Jagadeesh S. G., Reddy L. M., Nasjletti A., Falck J. R.// Tetrahedron Lett.— 2004.— Vol. 45.— P. 7111.
7. Одинокое В. Н., Бакеева Р. С., Галеева Р. И., Ахунова В. Р., Мухтаров Я. Г., Толстиков Г. А., Халилов Л. М., Панасенко А. А. // ЖОрХ.— 1979.— Т.15, №10.— С. 2017.