

АЛКИЛАЦЕТИЛЕНЫ В РЕАКЦИЯХ МЕРКУРИРОВАНИЯ-ДЕМЕРКУРИРОВАНИЯ С 1,3-ДИКАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

© 2021 г. Н. Г. Обосян*, К. В. Балян, А. Р. Погосян, А. Б. Саргсян

Институт органической химии Научно-технологического центра органической и фармацевтической химии
Национальной академии наук Армении, пр. Азатутян 26, Ереван, 0014 Армения
*e-mail: ninahobosyan@mail.ru

Поступило в Редакцию 23 июля 2021 г.

После доработки 29 сентября 2021 г.

Принято к печати 1 октября 2021 г.

Исследованы реакции нуклеофильного присоединения СН-кислот к терминальным алкинам при электрофильном катализе ацетатом ртути(II). В результате реакций меркурирования-демеркурирования получены соответствующие ароматические и линейные производные. Предложен способ регенерации получающейся в результате восстановления аморфной ртути в ацетат ртути(II).

Ключевые слова: СН-кислота, алкилацетилены, меркурирование, ацетат ртути

DOI: 10.31857/S0044460X21110019

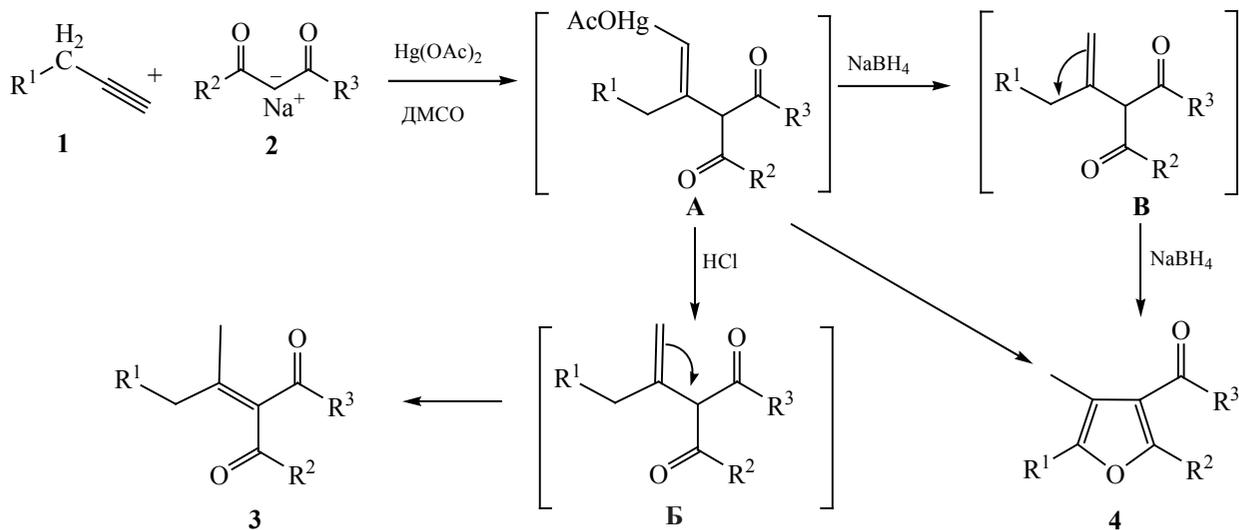
Ранее взаимодействием бутилацетилена с С-нуклеофилами в присутствии ацетата ртути(II) были получены алкенилированные производные, продукты их прототропной изомеризации, *цис*- и *транс*- β,γ -ненасыщенные кетоны, а также замещенные фураны и тетрагидробензофураны [1]. В данном исследовании в реакцию меркурирования-демеркурирования ряда алкилацетиленов с терминальной тройной связью (пропил-, пентил-, гексил- и гептилацетилены) были введены β -дикарбонильные соединения – ацетилацетон, димедон и ацетоуксусный эфир.

На примере модельной реакции пропилацетилена **1a** с ацетилацетоном **2a** были подобраны оптимальные условия (табл. 1). Варьировали молярное соотношение реагентов, температуру реакции и полярность растворителя. Установлено, что оптимальным для меркурирования пропилацетилена ацетилацетоном является проведение процесса в присутствии эквимольного количества ацетата ртути при 65–70°C в ДМСО.

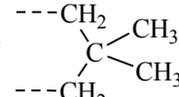
Используя оптимальные условия, в реакцию были введены и другие алкилацетилены **1б**, **в** (схема 1). Если восстановление промежуточного ртутьсодержащего интермедиата **A** проводить боргидридом натрия, то образуются только ароматические производные **4a–и**. Имеет место прототропное смещение двойной связи в β,γ -положение по отношению к карбонильной группе (**B**), что делает возможным ароматизацию с образованием фурановых и бензофурановых (в случае димедона) производных.

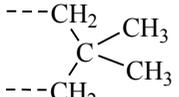
Если при восстановлении ртутьорганических соединений **A** боргидридом натрия единственным продуктом реакции являются фурановые производные **4a–и**, то при протонлизе связи С–Hg 15%-ной соляной кислотой образуется смесь циклических (**4**) и линейных (**3**) продуктов реакции с сопряженными связями, образующимися вследствие смещения двойной связи (**B**) в сторону непосредственной конъюгации с дикарбонильной системой.

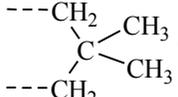
Схема 1.



$\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CH}_3$ (**3a**, **4a**); $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{R}^3 = \text{OC}_2\text{H}_5$ (**3b**, **4b**); $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$,

R^2 $\text{R}^3 =$  (**3в**, **4в**); $\text{R}^1 = \text{C}_4\text{H}_9$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CH}_3$ (**3г**, **4г**); $\text{R}^1 = \text{C}_4\text{H}_9$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$,

$\text{R}^3 = \text{OC}_2\text{H}_5$ (**3д**, **4д**); $\text{R}^1 = \text{C}_4\text{H}_9$, R^2 $\text{R}^3 =$  (**3е**, **4е**); $\text{R}^1 = \text{C}_5\text{H}_{11}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CH}_3$

(**3ж**, **4ж**); $\text{R}^1 = \text{C}_5\text{H}_{11}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{R}^3 = \text{OC}_2\text{H}_5$ (**3з**, **4з**); $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$, R^2 $\text{R}^3 =$  (**3и**, **4и**).

Согласно данным ГЖХ, в смеси продуктов реакции преобладают линейные производные **3**, образующиеся при восстановлении реакционной смеси 15%-ой соляной кислотой. Образование фурановых производных **4** можно объяснить тем, что часть промежуточных соединений, полученных на основе алкилацетиленов, независимо от природы восстанавливающего агента, находится в енольной форме, что способствует циклизации. Образование сравнительно больших количеств фурановых производных в случае взаимодействия алкилацетиленов с ацетилацетоном (пары веществ **3а** и **4а**, **3г** и **4г**, **3ж** и **4ж**), по-видимому, объясняется тем, что енольная форма указанной СН-кислоты изначально превалирует в кето-енольной равновесной смеси вследствие большей стабилизации внутримолекулярной водородной связью. Таким образом,

показано, что меркурирование алкилацетиленов СН-кислотами и последующее демеркурирование как боргидридом натрия, так и соляной кислотой сопровождается образованием замещенных фурановых производных и ненасыщенных дикетонов, образованных вследствие миграции двойной связи.

В предыдущих работах по меркурированию-демеркурированию кратных связей не было уделено должного внимания проблеме утилизации восстановленной ртути [2]. Несмотря на токсичность, ртуть продолжают использовать во многих процессах, включая добычу золота, производство манометров, термометров, электрических выключателей, аккумуляторов, мономеров винилхлорида, ацетальдегида и некоторых лекарственных препаратов и т. д. Наиболее значительные поступления

Таблица 1. Оптимизация условий реакции меркурирования-демеркурирования пропилацетилена **1a** ацетилацетом **2a** в присутствии ацетата ртути

№ опыта	Количество, моль			T, °C	Растворитель	Общий выход продуктов 3a и 4a , %
	1a	Hg(OAc) ₂	2a			
1 ^a	1	1	1	65–70	ДМСО	60
2 ^b	1	1	1	65–70	ДМСО	90
3 ^a	1	1	1	50–55	ДМСО	30
4 ^b	1	1	1	50–55	ДМСО	45
5 ^a	1	0.5	1	65–70	ДМСО	40
6 ^b	1	0.5	1	65–70	ДМСО	25
7 ^a	1	1	1	65–70	Гексан	60
8 ^b	1	1	1	65–70	Гексан	45
9 ^a	1	1	1	65–70	Диоксан	30
10 ^b	1	1	1	65–70	Диоксан	35

^a К соли ацетилацетона добавляли комплекс алкилацетилена **1a** и Hg(OAc)₂.

^b Соль ацетилацетона добавляли к комплексу алкилацетилена **1a** и Hg(OAc)₂.

ртути в окружающую среду представляют собой выбросы в воздух. Однако непосредственно в воду и почву ртуть попадает из отработанных источников.

Аморфная ртуть, получающаяся в результате демеркурирования, подвигается захоронению. В окружающей среде реальна возможность ее циркуляции в различных экологически опасных формах, включая многократно более токсичную метилртуть, которая концентрируется в пищевых цепочках. Общее количество ацетата ртути, использованное в данной работе, невелико. Однако, руководствуясь программой ООН по окружающей среде (ЮНЕП, 1972 г.), назначением которой является создание возможностей для улучшения качества жизни без ущерба для грядущих поколений, мы задались целью разработать алгоритм трансформации аморфной ртути в ацетат ртути и оценить эффективность ее применения в дальнейших исследованиях.

Основные методологии, которые могут быть применены для этой трансформации, зачастую непростые. К ним можно отнести окислительную реакцию металлической ртути со смесью перуксусной и ледяной уксусной кислот [3], окислительную реакцию металлической ртути с уксусной кислотой в присутствии концентрированной азотной кислоты и бис(трифенилфосфин)дихлорпалладия(II) [4], реакцию оксида ртути с уксусной кислотой. В литературе сообщается и об интерес-

ном, но трудноосуществимом методе получения ацетата ртути взаимодействием металлической ртути со смесью деионизированной бидистиллированной воды и уксусной кислоты [5].

Регенерация отработанной аморфной ртути нами проводилась согласно следующей методике, включающей предварительную очистку высушенной аморфной ртути соляной кислотой, растворение образца ртути в концентрированной азотной кислоте, взаимодействие оксида ртути с концентрированной уксусной кислотой. Следует отметить, что таким образом удается с 70% выходом регенерировать и использовать ацетат ртути.

Таким образом, на основе реакции нуклеофильного присоединения СН-кислот к терминальным алкинам, активированным электрофильным катализом ацетатом ртути, получены ароматические производные и алкены, в которых двойная связь сопряжена с 1,3-дикарбонильной системой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали при 303 К на спектрометре Varian Mercury-300 VX при 300.077 и 75.462 МГц соответственно. Химические сдвиги приведены относительно ТМС в качестве внутреннего стандарта. При отнесении сигналов использованы методы двойного резонанса, DEPT и HMQC. Масс-спектры снимали на спектрометре МХ-1321 с прямым вводом образца в

зону ионизации при энергии ионизирующих электронов 60 эВ. Мониторинг за ходом реакции и чистотой веществ осуществляли с помощью ТСХ на пластине Silufol UV-254, проявление парами иода и раствором KMnO_4 . ГЖХ-Анализ проводили на приборе ЛХМ-8МД (модель 3), на колонках $1 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$, $2 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$ и $2 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$, наполненных хроматоном N-AW (0.160–0.200 мм), предварительно обработанным кислотой и пропитанным 5% SE-30, газ-носитель – гелий, скорость потока – 40–50 мл/мин. Температура хроматографирования – 50–120°C.

Общая методика взаимодействия ацетилацетона, ацетоуксусного эфира и димедона с алкилацетиленами. 16 г (0.05 моль) ацетата ртути растворяли в 70 мл ДМСО, затем медленно прибавляли 0.05 моль алкилацетилена **1а–в**. Полученную смесь перемешивали 1 ч, после чего прибавляли 0.05 моль натриевой соли соответствующей СН-кислоты в 100 мл ДМСО, затем перемешивали при 65°C в течение 10 ч. К реакционной смеси добавляли 60 мл соляной кислоты, смесь перемешивали 2 ч, затем приливали смесь диэтиловый эфир–вода, 2:1 и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт сушили MgSO_4 , после отгонки растворителя выделяли смесь линейных и циклических продуктов, которую разделяли хроматографированием (гептан–диэтиловый эфир, 2:1) или перегонкой.

3-(Пентан-2-илиден)пентан-2,4-дион (3а). Выход 2.17 г (60% в пересчете на смесь **3а** и **4а**), R_f 0.35 (гептан– Et_2O , 1:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1620, 1718. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 0.85 т (3H, CH_3CH_2 , J 7.0 Гц), 1.58 м (2H, CH_3CH_2), 1.6 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 2.28 м (2H, $=\text{CCH}_2$), 2.31 с (6H, COCH_3). Масс-спектр, m/z : 168 $[M]^+$. Найдено, %: С 71.43; Н 9.52. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 71.25; Н 9.30.

1-(5-Этил-2,4-диметилфур-3-ил)этанон (4а). Выход 1.45 г (40% в пересчете на смесь **3а** и **4а**), R_f 0.58 (гептан– Et_2O , 1:1).

Этил-2-ацетил-3-метилгекс-2-еноат (3б). Выход 3.59 г (85.6% в пересчете на смесь **3б** и **4б**), т. кип. 128°C (15 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1230, 1625, 1690, 1720. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 0.89 т (3H, CH_3 , J 7.0 Гц), 1.25 т (3H, OCH_2CH_3 , J 7.0 Гц), 1.50–1.60 м (2H, CH_2CH_3),

1.88 с (3H, $=\text{CCH}_3$), 2.12 с (3H, COCH_3), 2.17 м (2H, $=\text{CCH}_2$), 4.19 к (2H, OCH_2CH_3 , J 7.0 Гц). Найдено, %: С 66.80; Н 9.20. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 66.67; Н 9.09.

Этил-5-этил-2,4-диметилфуран-3-карбоксилата (4б). Выход 0.6г (14.4% в пересчете на смесь **3б** и **4б**).

5,5-Диметил-2-(пентан-2-илиден)циклогексан-1,3-дион (3в). Выход 4.12 г (80% в пересчете на смесь **3в** и **4в**), R_f 0.5 (гексан– Et_2O , 1:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1620, 1718. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 0.85 т (3H, CH_3CH_2 , J 7.0 Гц), 0.99 с (6H, CH_3) 1.58 м (2H, CH_3CH_2), 1.6 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 2.28 м (2H, $=\text{CCH}_2$), 2.35 с (4H, цикл- CH_2). Масс-спектр, m/z : 208 $[M]^+$. Найдено, %: С 74.43; Н 9.59. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 74.96; Н 9.68.

2-Этил-3,6,6-триметил-6,7-дигидробензофуран-4(5H)-он (4в). Выход 1.03 г (20% в пересчете на смесь **3в** и **4в**), R_f 0.6 (гексан– Et_2O , 1:1).

3-(Гептан-2-илиден)пентан-2,4-дион (3г). Выход 2.43 г (58% в пересчете на смесь **3г** и **4г**), R_f 0.45 (гептан– Et_2O , 1:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1620, 1718. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 0.85 м (3H, CH_3CH_2), 1.30–1.38 м (6H, CH_3CH_2), 1.6 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 2.28 м (2H, $=\text{CCH}_2$), 2.31 с (6H, COCH_3). Масс-спектр, m/z : 196 $[M]^+$. Найдено, %: С 72.93; Н 9.92. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 73.43; Н 10.27.

1-(5-Бутил-2,4-диметилфур-3-ил)этанонат (4г). Выход 1.77 г (42% в пересчете на смесь **3г** и **4г**), R_f 0.55 (гептан– Et_2O , 1:1).

Этил-2-ацетил-3-метилокт-2-еноат (3д). Выход 4.92 г (88% в пересчете на смесь **3д** и **4д**), R_f 0.45 (гептан– Et_2O , 1:1). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 0.89 м (3H, CH_3CH_2), 1.30–1.38 м (6H, CH_3CH_2 + 3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 1.8 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 2.28 м (2H, $=\text{CCH}_2$), 2.31 с (6H, COCH_3), 4.33 к (4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, J 6.9 Гц). Масс-спектр, m/z : 226 $[M]^+$. Найдено, %: С 69.95; Н 9.78. $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 68.99; Н 9.80.

Этил-5-бутил-2,4-диметилфуран-3-карбоксилат (4д). Выход 680 мг (12% в пересчете на смесь **3д** и **4д**), R_f 0.55 (гептан– Et_2O , 1:1).

2-(Гептан-2-илиден)-5,5-диметилциклогексан-1,3-дион (3е). Выделяли: 4.35 г (85% в пересчете на смесь **3е** и **4е**), R_f 0.45 (гексан– Et_2O , 1:1). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 0.85 м (3H,

CH_3CH_2), 0.99 с (6H, CH_3) 1.30–1.35 м (6H, CH_2), 1.96 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 2.20–2.30 м (2H, $=\text{CCH}_2$), 2.35 с (4H, цикл- CH_2). Масс-спектр, m/z : 236 $[M]^+$. Найдено, %: С 76.43; Н 10.59. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 76.23; Н 10.24.

2-Бутил-3,6,6-триметил-6,7-дигидробензофуран-4(5H)-он (4е). Выход 765 мг (15% в пересчете на смесь **3е** и **4е**), R_f 0.55 (гексан– Et_2O , 1:1).

3-(Октан-2-илиден)пентан-2,4-дион (3ж). Выход 2.27 г (60% в пересчете на смесь **3ж** и **4ж**), R_f 0.4 (гептан– Et_2O , 1:1). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 0.88 м (3H, CH_3CH_2), 1.30–1.38 м (8H, CH_3CH_2), 1.7 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 2.28 м (2H, $=\text{CCH}_2$), 2.31 с (6H, COCH_3). Масс-спектр, m/z : 210 $[M]^+$. Найдено, %: С 73.93; Н 10.92. $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 74.24; Н 10.54.

1-(5-Пентил-2,4-диметилфур-3-ил)этанойл (4ж). Выход 1.51 г (40% в пересчете на смесь **3ж** и **4ж**), R_f 0.5 (гептан– Et_2O , 1:1).

Этил-2-ацетил-3-метилнон-2-еноат (3з). Выход 5.4 г (90% в пересчете на смесь **3з** и **4з**), R_f 0.5 (гексан– Et_2O , 1:1). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 0.88 м (3H, CH_3CH_2), 1.30–1.38 м (8H, CH_3CH_2 + 3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 1.89 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 2.28 м (2H, $=\text{CCH}_2$), 2.31 с (6H, COCH_3). Масс-спектр, m/z : 240 $[M]^+$. Найдено, %: С 70.93; Н 10.92. $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 69.96; Н 10.07.

Этил-5-пентил-2,4-диметилфуран-3-карбоксилат (4з). Выход 540 мг (10% в пересчете на смесь **3з** и **4з**), R_f 0.65 (гексан– Et_2O , 1:1).

5,5-Диметил-2-(октан-2-илиден)циклогексан-1,3-дион (3и). Выход 3.85 г (82% в пересчете на смесь **3и** и **4и**), R_f 0.55 (гексан– Et_2O , 1:1). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 0.85 м (3H, CH_3CH_2), 0.99 с (6H, CH_3) 1.30–1.35 м (8H, CH_2), 1.96 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 2.2 м (2H, $=\text{CCH}_2$), 2.3 с (4H, цикл- CH_2). Масс-спектр, m/z : 250 $[M]^+$. Найдено, %: С 76.93; Н 10.59. $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 76.75; Н 10.47.

2-Пентил-3,6,6-триметил-6,7-дигидробензофуран-4(5H)-он (4и). Выход 843 мг (18% в пересчете на смесь **3и** и **4и**), R_f 0.7 (гексан– Et_2O , 1:1).

Общая методика получения фурановых производных на основе ацетилацетона, димедона и ацетоуксусного эфира. 16 г (0.05 моль) ацетата

ртути растворяли в 50 мл ДМСО, затем медленно прибавляли 0.05 моль алкилацетилена **1а–в**. Полученную смесь перемешивали 1 ч, после чего прибавляли 0.05 моль натриевой соли соответствующей СН-кислоты в 100 мл ДМСО и перемешивали при 80°C в течение 12 ч. К реакционной смеси добавляли 0.05 моль боргидрида натрия и перемешивали 2 ч, затем добавляли смесь вода–диэтиловый эфир (2:1) и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт сушили MgSO_4 , после отгонки растворителя остаток перегоняли или очищали хроматографированием на силикагеле.

1-(5-Этил-2,4-диметилфур-3-ил)этанон (4а). Выход 4.89 г (60%), т. кип. 77–78°C (3 мм рт. ст). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1670, 1620, 1560. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.17 т (3H, CH_3CH_2 , J 6.9 Гц), 2.06 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 2.36 с (3H CH_3CO), 2.5 с (3H, COCH_3), 2.55 к (2H, CH_3CH_2 , J 6.7 Гц). Найдено, %: С 72.10; Н 8.33. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 72.29; Н 8.43.

Этил-5-этил-2,4-диметилфуран-3-карбоксилат (4б). Выход 5.29 г (54%), т. кип. 80°C (2 мм рт. ст). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1717, 1625, 1575. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 0.89 т (3H, CH_3CH_2 , J 6.9 Гц), 1.45 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, J 6.9 Гц), 2.15 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 2.35 с (3H, CH_3CO), 2.42 к (2H, CH_3CH_2 , J 6.9 Гц), 4.25 к (2H, OCH_2CH_3 , J 6.9 Гц). Найдено, %: С 67.21; Н 8.20. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 67.35; Н 8.16.

2-Этил-3,6,6-триметил-6,7-дигидробензофуран-4(5H)-он (4в). Выход 4.64 г (45%), R_f 0.6 (гексан– Et_2O , 1:1). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 0.99 с (6H, CH_3), 1.17 т (3H, CH_3CH_2 , J 7.0 Гц), 1.99 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 2.35 с (2H, цикл- CH_2), 2.44 с (2H, цикл- CH_2CO), 2.55 к (2H, CH_3CH_2 , J 7.0 Гц). Масс-спектр, m/z : 206 $[M]^+$. Найдено, %: С 74.93; Н 8.99. $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 75.69; Н 8.80.

1-(5-Бутил-2,4-диметилфур-3-ил)этанойл (4г). Выход 5.34 г (55%), R_f 0.55 (гептан– Et_2O , 1:1). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.01 т (3H, CH_3CH_2 , J 7.0), 1.35 м (2H, CH_2), 1.60 м (2H, CH_2), 2.06 с (3H, фуран- $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 2.45 т (2H, фуран- CH_2 , J 7.0 Гц), 2.55 с (3H, COCH_3), 2.59 с (3H, фуран- OCCCH_3). Масс-спектр, m/z : 194 $[M]^+$. Найдено, %: С 73.93; Н 9.92. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 74.19; Н 9.34.

Этил-5-бутил-2,4-диметилфуран-3-карбоксилат (4д). Выход 3.92 г (35%), R_f 0.55 (гептан– Et_2O , 1:1). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 0.89 т (3Н, CH_3CH_2 , J 7.0 Гц), 1.29–1.35 м (3Н, OCH_2CH_3 + 2Н, CH_2), 1.65 м (2Н, CH_2), 2.01 с (3Н, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 2.45 м (2Н, CH_2CO -фуран), 2.6 с (3Н, CH_3 -фуран), 4.25 к (2Н, OCH_2CH_3 , J 7.0 Гц). Масс-спектр, m/z : 224 $[M]^+$. Найдено, %: С 69.95; Н 9.28. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 69.61; Н 8.99.

2-Бутил-3,6,6-триметил-6,7-дигидробензофуран-4(5H)-он (4е). Выход 4.68 г (40%), R_f 0.55 (гексан– Et_2O , 1:1). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 0.93 т (3Н, CH_3CH_2 , J 6.9 Гц), 0.99 с (6Н, CH_3), 1.31 м (2Н, CH_3CH_2), 1.59 м (2Н, CH_2), 1.99 с (3Н, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 2.35 с (2Н, цикл- CH_2), 2.45 т (2Н, CH_2 -фуран, J 6.9 Гц), 2.54 с (2Н, цикл- CH_2CO). Масс-спектр, m/z : 234 $[M]^+$. Найдено, %: С 76.43; Н 10.59. $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 76.88; Н 10.01.

1-(5-Пентил-2,4-диметилфуран-3-ил)этанат (4ж). Выход 4.68 г (45%), R_f 0.5 (гептан– Et_2O , 1:1). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1.01 м (3Н, CH_3CH_2), 1.35 м (4Н, CH_2), 1.60 м (2Н, CH_2), 2.06 с (3Н, фуран- $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 2.45 т (2Н, фуран- CH_2 , J 6.9 Гц), 2.55 с (3Н, COCH_3), 2.59 с (3Н, фуран- OCCCH_3). Масс-спектр, m/z : 208 $[M]^+$. Найдено, %: С 73.99; Н 9.62. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 74.96; Н 9.68.

Этил-5-пентил-2,4-диметилфуран-3-карбоксилат (4з). Выход 4.76 г (40%), R_f 0.5 (гексан– Et_2O , 1:1). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 0.89 м (3Н, CH_3CH_2), 1.30–1.38 м (8Н, CH_3CH_2 + 3Н, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 1.80 с (3Н, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 2.28 м (2Н, $=\text{CCH}_2$), 2.31 с (6Н, COCH_3), 4.33 к (4Н, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, J 7.0 Гц). Масс-спектр, m/z : 238 $[M]^+$. Найдено, %: С 70.56; Н 9.78. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 69.96; Н 10.07.

2-Пентил-3,6,6-триметил-6,7-дигидробензофуран-4(5H)-он (4и). Выход 4.34 г (35%), R_f 0.7 (гексан– Et_2O , 1:1). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 0.93 м (3Н, CH_3CH_2), 0.99 с (6Н, CH_3), 1.31 м (4Н, CH_3CH_2), 1.59 м (2Н, CH_2), 1.99 с (3Н, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 2.35 с (2Н, цикл- CH_2), 2.45 т (2Н, CH_2 -фуран, J 7.0 Гц), 2.54 с (2Н, цикл- CH_2CO). Масс-спектр, m/z : 248 $[M]^+$. Найдено, %: С 77.43; Н 9.59. $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 77.38; Н 9.74.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Обосян Нина Гарниковна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6137-4530>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баданян Ш.О., Чобанян Ж.А., Тиракян М.Р., Даниелян А.О. // ХГС. 1998. Т. 34. № 7. С. 904; *Badanyan Sh.O., Chobanyan Zh.A., Tirakyan M.R., Danielyan A.O.* // Chem. Heterocycl. Compd. 1998. Vol. 34. N 7. P. 781. doi 10.1007/BF02251682
2. Agos M., Etzel R., Parrish R., Paschal D., Campagna P., Cohen D., Kilbourne E., Heese J. // New Eng. J. Med. 1990. Vol. 323. N 16. P. 1096. doi 10.1056/NEJM199010183231603
3. Greenspan F.P. Pat. 2661360 (1953). US
4. Baird W.C., Hartgerink R.L., Surridge J.H. // J. Org. Chem. 1985. Vol. 50. P. 4601. doi 10.1021/jo00223a034
5. Di Michele A., Diodati P., Morresi A., Sassi P. // Ultrason. Sonochem. 2009. Vol. 16. N 1. P. 141. doi 10.1016/j.ultsonch.2008.04.013

Alkylacetylenes in Mercuration-Demercuration Reactions with 1,3-Dicarbonyl Compounds

N. G. Hobosyan*, K. V. Balyan, A. R. Pogosyan, and A. B. Sargsyan

*Institute of Organic Chemistry, Scientific and Technological Center of Organic and Pharmaceutical Chemistry,
National Academy of Sciences of Armenia, Yerevan, 0014 Armenia*

**e-mail: ninahobosyan@mail.ru*

Received July 23, 2021; revised September 29, 2021; accepted October 1, 2021

The reactions of nucleophilic addition of CH-acids to terminal alkynes under electrophilic catalysis with mercury(II) acetate were studied. As a result of mercury-demercuration reactions, the corresponding aromatic and linear derivatives were obtained. A method was proposed for the regeneration of the resulting amorphous mercury by reduction into mercury(II) acetate.

Keywords: CH-acid, alkylacetylenes, mercury, mercury acetate