Uniwersytet Warszawski
Wydział Chemii

Natalia Wojciechowska
Nr albumu: 382503

Synteza soli alkinyloarylojodoniowych

Praca licencjacka
na kierunku Chemia
w zakresie chemii organicznej

Praca wykonana pod kierunkiem
prof. dr. hab. Rafała Sicińskiego
oraz pod opieką naukową
mgr. Adama Rajkiewicza
Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

Warszawa, lipiec 2019

Oświadczenie kierującego pracą

Oświadczam, że niniejsza praca została przygotowana pod moim kierunkiem i stwierdzam, że spełnia ona warunki do przedstawienia jej w postępowaniu o nadanie tytułu zawodowego.

Data Podpis kierującego pracą

Oświadczenie autora pracy

Świadom odpowiedzialności prawnej oświadczam, że niniejsza praca dyplomowa została napisana przez mnie samodzielnie i nie zawiera treści uzyskanych w sposób niezgodny z obowiązującymi przepisami.

Oświadczam również, że przedstawiona praca nie była wcześniej przedmiotem procedur związanych z uzyskaniem tytułu zawodowego w wyższej uczelni.

Oświadczam ponadto, że niniejsza wersja pracy jest identyczna z załączoną wersją elektroniczną.

Data Podpis autora pracy

Streszczenie

W swojej pracy opisałam syntezę soli alkinylo(mezytylo)jodoniowych. W swoich badaniach zastosowałam zmodyfikowaną wersję znanej w literaturze metody syntezy soli alkinyloarylojodoniowych i w oparciu o nią zsyntetyzowałam szereg tosylanów alkinylo(mezytylo)jodoniowych zawierających różnorodne grupy funkcyjne w pierścieniu aromatycznym, których synteza nie została dotychczas opisana. Dzięki wprowadzeniu do struktury soli szerokiej gamy podstawników, otrzymane przeze mnie sole znalazły zastosowanie w katalizowanej *N*-heterocyklicznymi karbenami syntezie ketonów propargilowych. Ponadto, sole te mogą zostać wykorzystane w innych reakcjach transferu grupy alkinylowej.

Słowa kluczowe

Hiperwalencyjne związki jodu, sole jodoniowe, synteza

Dziedzina pracy (kody wg programu Socrates-Erasmus)

13.3 chemia

Tytuł pracy w języku angielskim

Synthesis of alkynyl(aryl)iodonium salts

Pragnę serdecznie podziękować

prof. dr. hab.Rafałowi Sicińskiemu

za opiekę nad pracą oraz

cenne uwagi i pomoc w jej wykonywaniu.

Pragnę serdecznie podziękować

mgr. Adamowi Rajkiewiczowi

za wszechstronnąi nieocenioną pomoc

przy wykonywaniu badań i ich opracowywaniu.

Pragnę serdecznie podziękować

dr. Marcinowi Kałkowi

za ogromną inspirację oraz

opiekę nad moim rozwojem podczas pracy naukowej

w Laboratorium Katalizy Asymetrycznej,

Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego.

Spis treści

1. Wykaz stosowanych skrótów ... 8
2. Cel i założenia pracy ... 9
3. Wstęp literaturowy ... 10
3.1. Hiperwalencyjność ... 11
3.1.1. Przykłady związków hiperwalencyjnych ... 11
3.1.2. Związki hiperwalencyjnego jodu ... 12
3.2. Sole jodoniowe ... 13
3.3. Zastosowanie soli jodoniowych ... 14
3.3.1. Sole diarylojodoniowe ... 14
3.3.2. Sole arylowinylojodoniowe ... 16
3.3.3. Sole alkinyloarylojodoniowe ... 17
3.4. Metody syntezy soli alkinyloarylojodoniowych ... 18
4. Wyniki własne ... 21
4.1. Synteza substratów do otrzymywania soli alkinyloarylojodoniowych ... 22
4.1.1. Synteza trimetylosililoalkinów ... 22
4.1.3. Synteza jodozylomezytylenu ... 27
4.2. Synteza soli alkinylomezytylojodoniowych ... 27
5. Podsumowanie ... 34
6. Część eksperymentalna ... 35
6.1. Uwagi ogólne ... 35
6.2. Procedury syntezy modelowych substratów ... 35
6.2.1. Synteza związków jodu (III) ... 35
6.2.2. Synteza (alkinylo)trimetylosilanów ... 36
6.3. Synteza soli alkinylomezytylojodoniowych ... 47
7. Literatura ... 60

1. Wykaz stosowanych skrótów

AcOH – kwas octowy

BF_4 – grupa tetrafluoroboranowa

Cy – grupa cykloheksylowa

DCE – 1,2–dichloroetan

DMAP –*p*–dimetyloamino pirydyna

DMF – *N*,*N*-dimetyloformamid

Et_3N – trietyloamina

Et_2O – eter dietylowy

i–Pr – grupa izopropylowa

mCPBA – *m*–chloroperoksybenzoesowy

Me – grupa metylowa

MeCN – acetonitryl

n–BuLi – *n*–butylolit

NHC – *N*–heterocykliczny karben

OAc – grupa acetylowa

OTf – grupa tryflowa

OTs – grupa *p*–toluenosulfonowa

$Pd(PPh_3)_4$ – tetrakis(trifenylofosfino)pallad(0)

Ph – grupa fenylowa

$SiMe_3$ – grupa trimetylosililowa

t–Bu – grupa *tert*–butylowa

t–BuOK – *tert*–butanolan potasu

TFE – 2,2,2–trifluoroetanol

THF – tetrahydrofuran

TMEDA – *N*,*N'*–tetrametyloetylenodiamina

TsOH – kwas *p*–toluenosulfonowy

2. Cel i założenia pracy

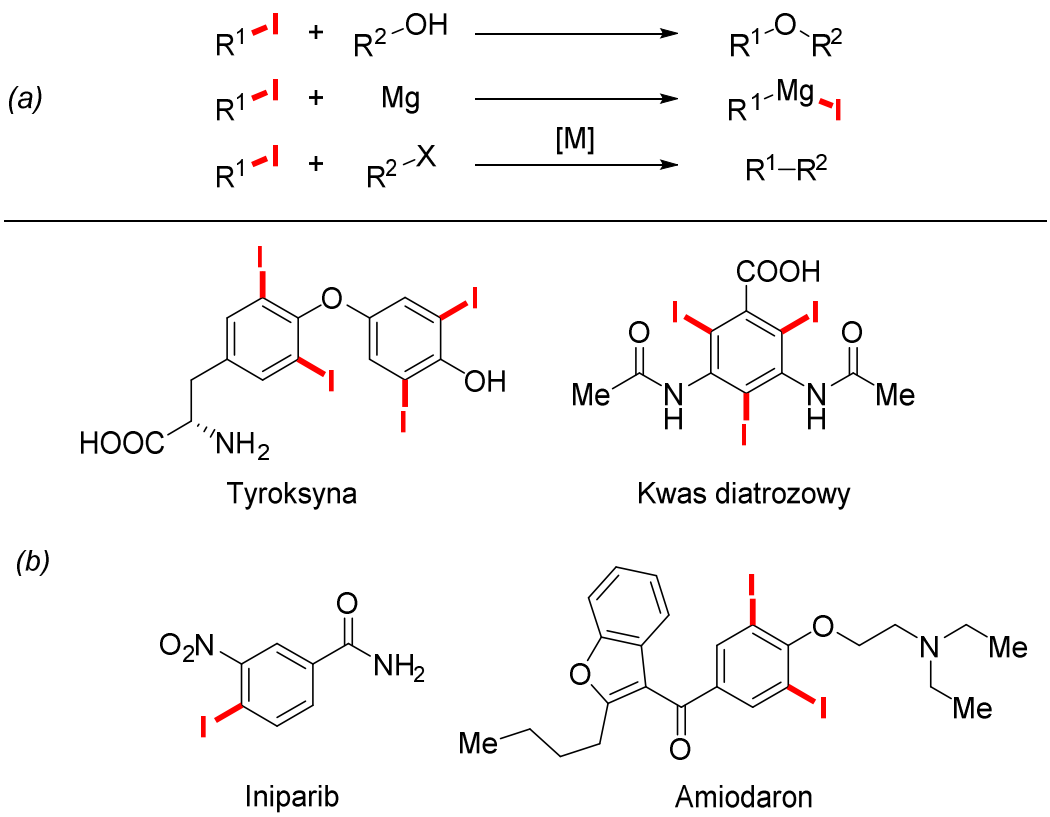
Sole jodoniowe dzięki swoim niezwykłym właściwościom zbliżonym do właściwości kompleksów metali przejściowych znajdują zastosowanie w syntezie organicznej jako reagenty transferu grup funkcyjnych. Ich zastosowane umożliwia rozwój alternatywnych, bardziej przyjaznych środowisku metod niewymagających użycia metalicznych katalizatorów, zmniejszających ilość toksycznych odpadów, a zarazem tańszych i użyteczniejszych syntetycznie z powodu odporności soli jodoniowych na wilgoć i tlen.

Celem moich badań była synteza soli alkinylo(mezytylo)jodoniowych zawierających w swojej strukturze różnorodne grupy funkcyjne. Zainspirowana ponadprzeciętnymi właściwościami tej klasy związków oraz możliwością ich zastosowania w nowatorskiej, katalizowanej *N*-heterocyklicznymi karbenami, reakcji sprzęgania z aldehydami prowadzącej do otrzymania ketonów propargilowych, postanowiłam podjąć się syntezy szeregu tosylanów alkinylo(mezytylo)jodoniowych, których synteza nie została wcześniej opisana w literaturze naukowej.

Moje badania można podzielić na dwie części. Pierwsza z nich dotyczyła wyboru oraz syntezy substratów, natomiast druga część obejmowała wykorzystanie otrzymanych substratów w syntezie soli alkinylo(mezytylo)jodoniowych.

3. Wstęp literaturowy

Organiczne związki jodu weszły w kanon chemii organicznej jako syntetycznie użyteczne bloki budulcowe. Ich reaktywność, związana z najniższą spośród wszystkich chlorowców energią wiązania z atomem węgla, elektroujemnością oraz największym promieniem atomu, objawia się w mnogości możliwych transformacji, w których związki jodoorganiczne biorą udział. Począwszy od reakcji substytucji nukleofilowej,[1] poprzez tworzenie związków metaloorganicznych (np. Grignarda),[2] aż po reakcje sprzęgania katalizowane kompleksami metali przejściowych[3,4] – jodki organiczne są wciąż jednymi z najczęściej używanych reagentów (Schemat 1a). Warto zwrócić również uwagę na to, że jod jako ważny dla wielu organizmów żywych mikroelement, występuje w wielu związkach biologicznie aktywnych, na przykład hormonach (Schemat 1b).[i]



Schemat 1. Podstawowe reakcje związków jodoorganicznych (a). Przykładowe organiczne związki jodu wykorzystywane w farmacji i medycynie (b).

Związki jodoorganiczne, o których mowa powyżej, traktuje się jako *„jodki”*, organiczne ekwiwalenty jodków nieorganicznych, gdzie przyjmuje się, że jod występuje na –I

[i]Tyroksyna – hormon tarczycy; Kwas diatrozowy – używany jako kontrast w rentgenologii; Iniparib – kandydat w leczeniu raka płuc; Amiodaron – lek antyarytmiczny.

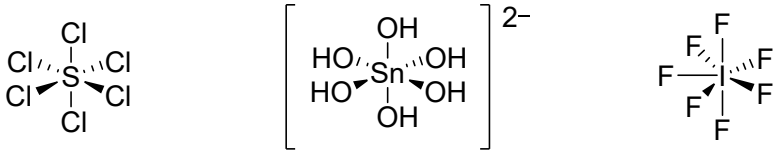
stopniu utlenienia. Rozwój chemii w ostatnich dziesięcioleciach przyczynił się do odkrycia organicznych związków jodu na wyższych stopniach utlenienia. Z powodu ich niespotykanych dla innych klas związków właściwości weszły one obecnie w kanon chemii organicznej jako reagenty w reakcjach utleniania, a w ostatnich latach jako odczynniki transferu grup funkcyjnych, tworząc alternatywę dla reakcji sprzęgania katalizowanych metalami.

3.1. Hiperwalencyjność[5]

Zgodnie z regułą oktetu atomy większości pierwiastków tworzących wiązania kowalencyjne dążą do uzyskania konfiguracji elektronowej gazu szlachetnego leżącego najbliżej w układzie okresowym pierwiastków, czyli do uzyskania układu ośmiu elektronów walencyjnych (wyjątek stanowią atomy pierwiastków dążących do zabudowy helu, czyli do uzyskania dubletu elektronowego). Zjawisko to jest korzystne energetycznie z powodu całkowitego zapełnienia orbitali typu *s* i *p* powłoki walencyjnej pierwiastków grup głównych. Dla pierwiastków grup bocznych jest natomiast spełniona analogiczna do reguły oktetu reguła 18 elektronów, wynikająca z konieczności całkowitego zapełnienia również orbitali typu *d* dziesięcioma dodatkowymi elektronami. Znane są jednak liczne związki wykazujące odstępstwa od tej reguły. Są to tzw. związki hiperwalencyjne, w których atom lub atomy zawierają więcej niż osiem elektronów w powłoce walencyjnej.

3.1.1. Przykłady związków hiperwalencyjnych

Nadmiar elektronów walencyjnych występuje w takich związkach jak halogenki pierwiastków grupy 15 i 16 układu okresowego **1**, kompleksy pierwiastków grup głównych **2** oraz związki międzyhalogenowe **3** (Schemat 2).

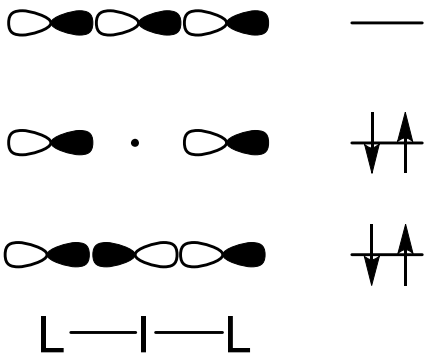


1 **2** **3**

Schemat 2**.** Związki z nadmiarem elektronów walencyjnych.

3.1.2. Związki hiperwalencyjnego jodu[6]

Obecnie znane są związki hiperwalencyjne, w których jod jest trój–, pięcio- lub siedmiowartościowy. W związkach tych występuje wiązanie trójcentrowe czteroelektronowe (4e3c), którego schemat przedstawiono poniżej:

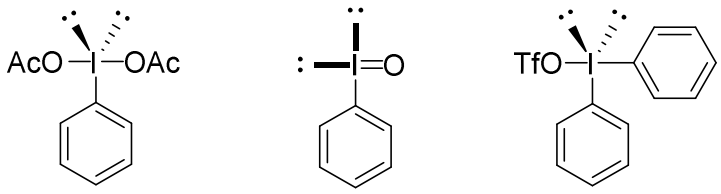


Schemat 3. Wiązanie trójcentrowe czteroelektronowe

Wiązanie to powstaje przez dostarczenie dwóch elektronów przez atom jodu oraz jednego elektronu od każdego przyłączonego ligandu, w wyniku czego na atomie jodu zgromadzony jest ładunek dodatni, a na każdym ligandzie ładunek ujemny. Powstałe w ten sposób wiązanie jest liniowe, wysoce spolaryzowane oraz o wiele dłuższe i słabsze od zwykłego wiązania kowalencyjnego, dzięki czemu zapewnia wysoką reaktywność związków hiperwalencyjnego jodu.

W związkach hiperwalencyjnych trójwartościowego jodu, oznaczanych powszechnie jako λ^3–jodany, występuje jedno wiązanie trójcentrowe czteroelektronowe. Atom jodu ma łącznie dziesięć elektronów i kształt litery T z dwoma ligandami w pozycji aksjalnej oraz z jednym podstawnikiem w pozycji ekwatorialnej[ii] (tzw. *niehiperwalencyjnej*). Przykładami λ^3–jodanów są między innymi diacetoksyjodobenzen (*PIDA–phenyliodinediacetate*) **4**, jodozylobenzen **5** oraz tryflan difenylojodoniowy **6** (Schemat 4).

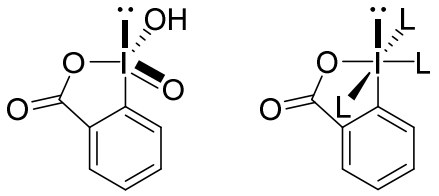
[ii]W przypadku jodozylobenzenu (**8**) występują tylko dwa podstawniki, a kąt pomiędzy nimi wynosi ok. 90°.



4 **5** **6**

Schemat 4. Przykłady λ^3-jodanów

Analogicznie związki hiperwalencyjne pięciowartościowego jodu nazywane są λ^5-jodanami i zawierają dwa wiązania 3–centrowe–4–elektronowe. Ich cząsteczki mają strukturę zdeformowanej piramidy trygonalnej lub piramidy tetragonalnej, w których grupa organiczna znajduje się w pozycji aksjalnej w stosunku do wolnej pary elektronowej. Przedstawicielami tego typu związków są na przykład kwas 2-jodoksybenzoesowy (*IBX – iodoxybenzoicacid*) **7** i nadjodan Dessa–Martina (*DMP – Dess–Martin Periodinane*) **8**[4] (Schemat 5).

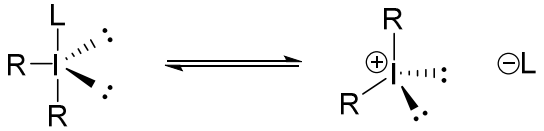


7 **8**

Schemat 5. Przykłady λ^5-jodanów

3.2. Sole jodoniowe[7]

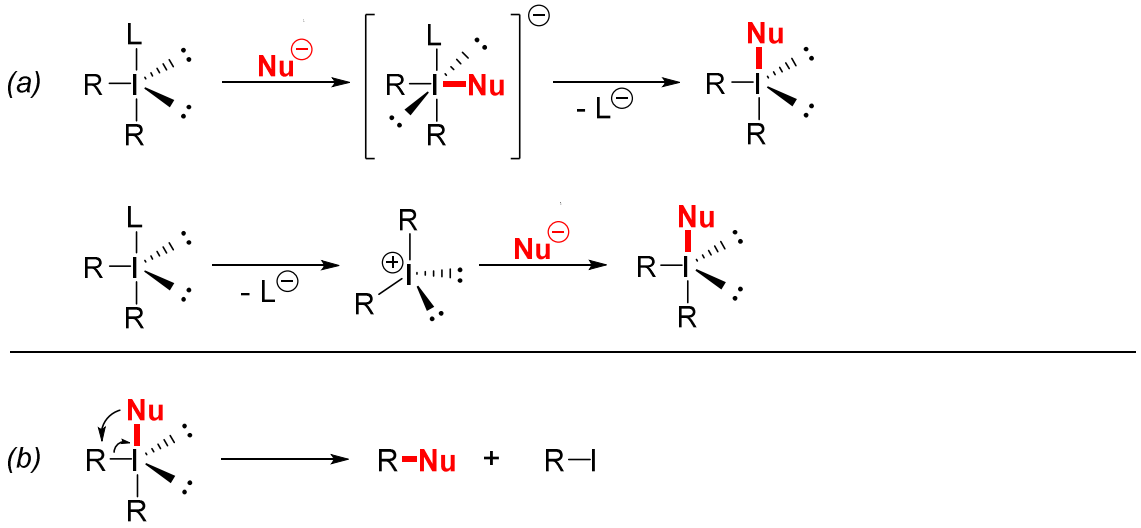
Badania strukturalne dowodzą, że przytłaczająca większość soli jodoniowych ma strukturę analogiczną do λ^3-jodanów. Ich cząsteczki mają kształt litery T, w której kąt wiązania R–I–R jest bliski 90^o. Dodatkowo dane uzyskane z badań rentgenowskich dostarczają informacji o obecności niezbyt silnego, aczkolwiek istotnego wiązania między jodem a ligandem **L**, o średniej długości od 2,3 do 2,7 Å. Z racji bardzo słabego wiązania jod–ligand (ligand o charakterze anionowym) w roztworach, zwłaszcza polarnych rozpuszczalników, związki te ulegają częściowej dysocjacji pozostając w równowadze z formą kowalencyjną (Schemat 6).



Schemat 6. Równowaga pomiędzy formą kowalencyjną, a jonową soli jodoniowych

3.3. Zastosowanie soli jodoniowych

Względnie słabe oddziaływanie pomiędzy ligandem o charakterze anionowym, a atomem jodu powoduje, iż możliwa jest jego wymiana, której mechanizm zbliżony jest do wymiany ligandu w kompleksach metali przejściowych (Schemat 7a). Dodatkowo, z racji tego, że sole jodoniowe są bardzo silnymi elektrofilami, są zatem podatne na atak nukleofilowy z następczą reduktywną eliminacją – również sytuacja podobna, jak w kompleksach metali przejściowych (Schemat 7b). Kombinacja tych właściwości powoduje, że sole jodoniowe znalazły zastosowanie w reakcjach charakterystycznych dla tych, katalizowanych kompleksami metali przejściowych, jako *reagenty transferu grup funkcyjnych*. Spowodowało to zatem rozwój alternatywnych metod syntetycznych, które nie wymagają użycia katalizatorów opartych o metale przejściowe, co czyni je dużo bardziej przyjaznym środowisku poprzez zmniejszenie ilości toksycznych odpadów. Z racji odporności soli jodoniowych na wilgoć oraz tlen, co jest nie częstą cechą kompleksów metali przejściowych, charakteryzują się one wygodą w użyciu.

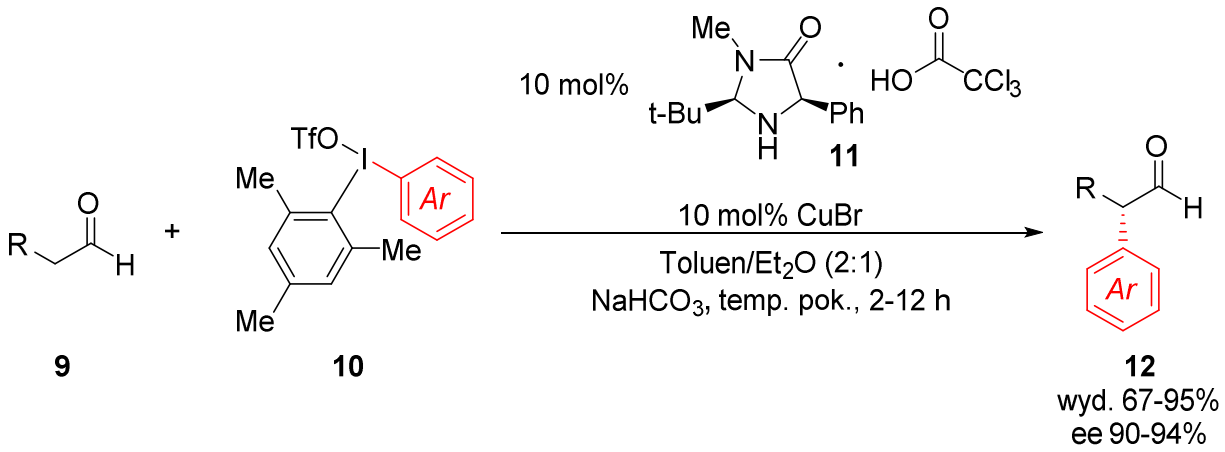


Schemat 7. Reakcja wymiany ligandu (a). Reakcja reduktywnej eliminacji (b).

3.3.1. Sole diarylojodoniowe

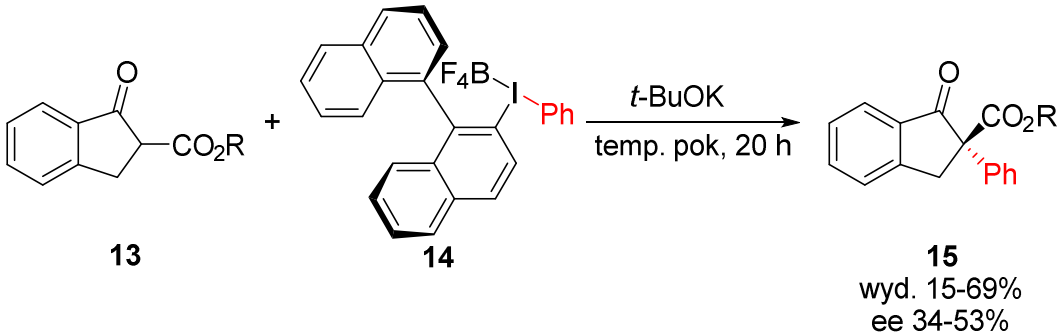
Najszerzej poznane i wykorzystywane w syntetycznej chemii sole diarylojodoniowe doczekały się zastosowań w przeszło setkach reakcji, jako donory elektrofilowej grupy aromatycznej. Warto przytoczyć zatem kilka najbardziej klasycznych transformacji z ich udziałem. W 2011 roku David MacMillan opracował metodę α–arylowania aldehydów z użyciem soli diarylojodoniowych.[8] Wykorzystując katalityczne ilości drugorzędowej aminy,

aktywującej aldehyd do enaminy, oraz soli miedzi(I) udało się w sposób enancjoselektywny otrzymać szereg aldehydów benzylowych (Schemat 8).



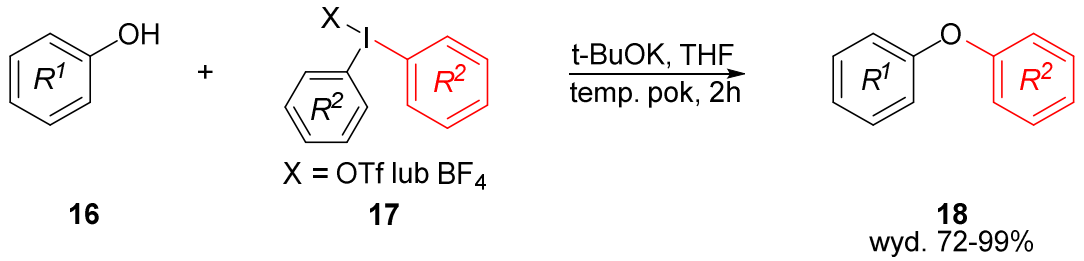
Schemat 8. Enancjoselektywne α–arylowanie aldehydów

Inną reakcją, w której zastosowanie znalazły sole diarylojodoniowe, jest α–arylowanie β–ketoestrów.[9] Pod wpływem zasady, generowany enolan reaguje ze związkiem hiperwalencyjnego jodu **14**. Wykorzystanie chiralnej soli pozwoliło na transfer chiralności, pozwalając na otrzymanie produktów z nadmiarami enancjomerycznymi, co stanowi zarazem pierwszy przykład syntezy oraz wykorzystania chiralnej soli jodoniowej (Schemat 9).



Schemat 9. Asymetryczne α–fenylowanie β–ketoestrów z użyciem chiralnej soli diarylojodoniowej

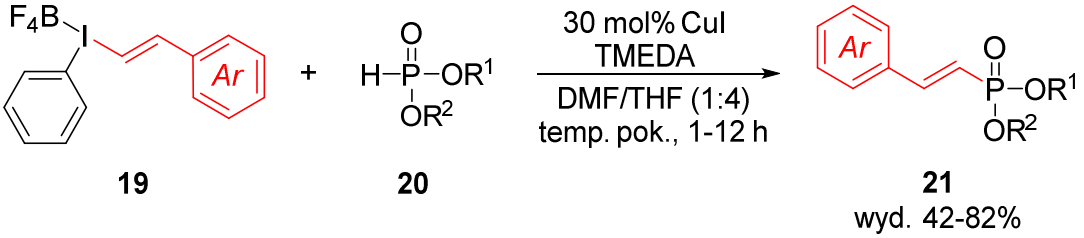
Oprócz nukleofili węglowych, takich jak przytoczone powyżej aldehydy (nukleofilowe poprzez katalizę enaminową) bądź enolany, również heteroatomowe nukleofile są doskonałymi partnerami w reakcjach ze związkami hiperwalencyjnego jodu. Berit Olofsson opracowała nowatorską metodę arylowania fenoli przy użyciu soli diarylojodoniowych, prowadzącą do powstania eterów diarylowych (Schemat 10).[10] Metoda ta charakteryzuje się przede wszystkim łagodnymi warunkami oraz, co najbardziej istotne, jest doskonałą alternatywą dla klasycznych metod syntezy tych układów, gdyż nie wymaga użycia toksycznych metali przejściowych, jak ma to miejsce w reakcjach Ullmana lub Buchwalda–Hartwiga.



Schemat 10. Otrzymywanie eterów diarylowych

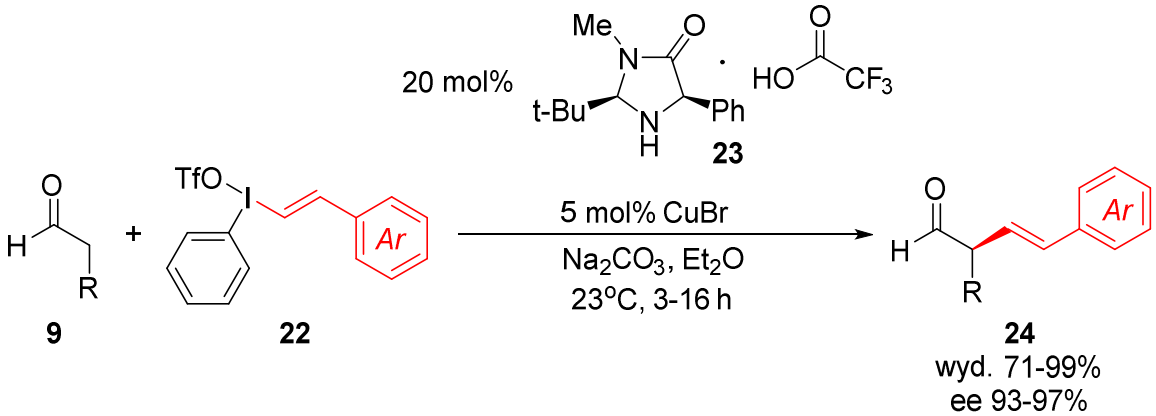
3.3.2. Sole arylowinylojodoniowe

W ciągu ostatnich lat sole arylowinylojodoniowe stają się coraz ważniejszą i szerzej stosowaną klasą elektrofilowych odczynników służących do przenoszenia grupy winylowej. W opracowanej przez Thiegels katalizowanej jodkiem miedzi(I) reakcji H–fosfonianów, wykorzystanie soli winylojodoniowych pozwoliło na otrzymanie szeregu styrylofosfonianów z dobrymi wydajnościami wraz z pełnym zachowaniem konfiguracji wiązania podwójnego (Schemat 11).[11]



Schemat 11. Otrzymywanie 2–arylo–winylofosfonianów

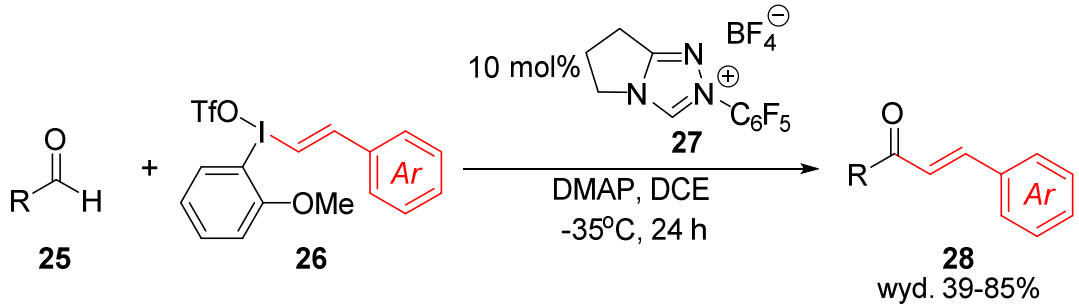
W 2012 roku MacMillan opracował metodę α–winylowania aldehydów,[12] na podobieństwo przedstawionej przez niego wcześniej organokatalitycznej reakcji α–arylowania.[8]



Schemat 12. Otrzymywanie α -winyloaldehydów

Kolejnym przykładem zastosowania soli winylojodoniowych, opracowanym w 2018 roku przez Kałka, jest synteza ketonów winylowych poprzez katalizowaną *N*–heterocyklicznymi karbenami (NHC) reakcję sprzęgania aldehydów oraz soli

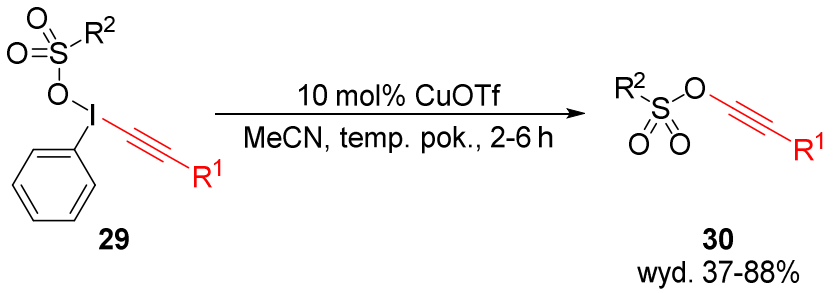
winylojodoniowych.[13] Reakcja zachodzi poprzez aktywowanie aldehydu za pomocą NHC, nadając mu tym samym charakter nukleofila i prowadzi do powstania zróżnicowanych enonów. Zastosowanie w strukturze soli grupy 2–anizylowej, jako podstawnika aromatycznego, pozwoliło na selektywny i wydajny transfer grupy winylowej.



Schemat 13. Katalizowana *N*–heterocyklicznymi karbenami synteza α,β–nienasyconych ketonów

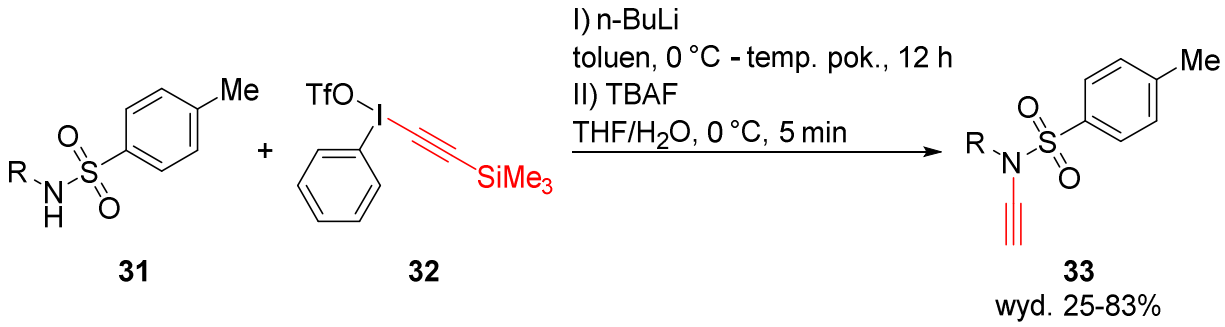
3.3.3. Sole alkinyloarylojodoniowe

Podobnie jak sole arylowe i winylowe, sole alkinylojodoniowe znalazły szerokie zastosowanie w reakcjach, w których grupa alkinylowa zachowuje się jak elektrofil. Jednym z bardzo interesującym przekształceń jest katalizowana solami miedzi(I) reakcja reduktywnej eliminacji jodobenzenu ze struktury sulfonianów alkinylofenylojodoniowych, opracowana przez Stanga w 1987 roku.[14] W zależności od rodzaju podstawnika w grupie alkinylowej, jak i labilnym ligandzie sulfoniowym, możliwe było uzyskanie w łagodnych warunkach szeregu zróżnicowanych *O*–alkinylosulfonianów zawierających w swej strukturze wiązanie potrójne połączone bezpośrednio z atomem tlenu (Schemat 14).



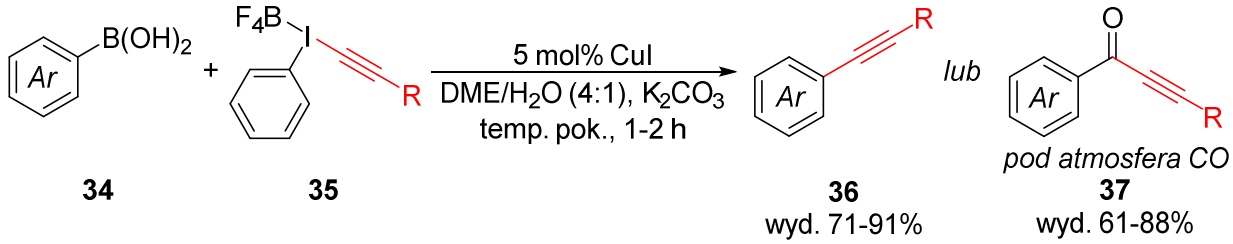
Schemat 14. Synteza *O*-alkinylosulfonianów

W 1998 roku Stengel opracował metodę tworzenia wiązania azot–węgiel wykorzystując sole alkinylojodoniowe. Substytucja sulfonamidu grupą (trimetylosililo)acetylenową, a następnie odbezpieczenie wiązania potrójnego fluorkiem tetrabutyloamoniowym, pozwoliła na wydajną syntezę *N*–etynylosulfonamidów.[15]



Schemat 15. Synteza *N*-etynylosulfonamidów

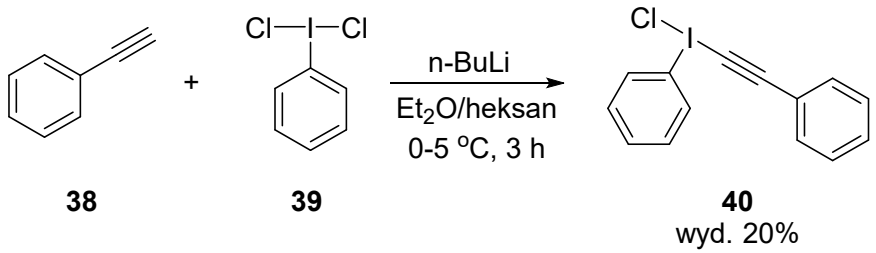
Sole zawierające w swej strukturze wiązanie potrójne można również wykorzystać do reakcji tworzenia wiązania węgiel–węgiel. W 2005 roku Lee opracował reakcję sprzęgania krzyżowego soli alkinylojodoniowych z kwasami boronowymi lub związkami cynoorganicznymi, katalizowaną solami miedzi(I).[16] Powstałe w reakcji alkiny **36** są odpowiednikami produktów powstających w reakcji Sonogashiry, tzn. krzyżowego sprzęgania alkinów z halogenkami arylowymi. Co bardzo interesujące, wykorzystanie syntonu alkinylowego w postaci związku hiperwalencyjnego jodu pozwoliło na otrzymanie ketonów propargilowych **37**, gdy reakcję przeprowadzało się w atmosferze tlenku węgla(II).



Schemat 16. Otrzymywanie niesymetrycznych ketonów aromatycznych

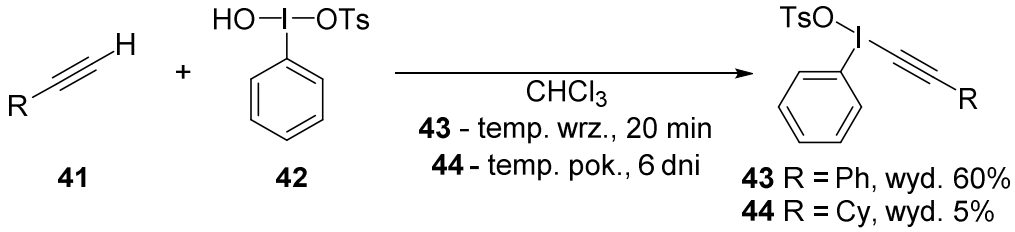
3.4. Metody syntezy soli alkinyloarylojodoniowych

Pierwszą syntezę soli alkinyloarylojodoniowej opisali Beringer i Galton w 1965 roku. Polegała ona na reakcji dichloro(jodo)benzenu **39** i fenyloacetylenu **38** w obecności silnej zasady. Niestety, powstała w ten sposób sól okazała się niestabilna w temperaturze pokojowej i po kilku godzinach ulegała rozpadowi na mieszaninę 1:1 jodobenzenu oraz fenylochloroacetylenu.[17]



Schemat 17. Pierwsza synteza soli alkinylojodoniowej – chlorku fenylo(fenyloacetyleno)jodoniowego

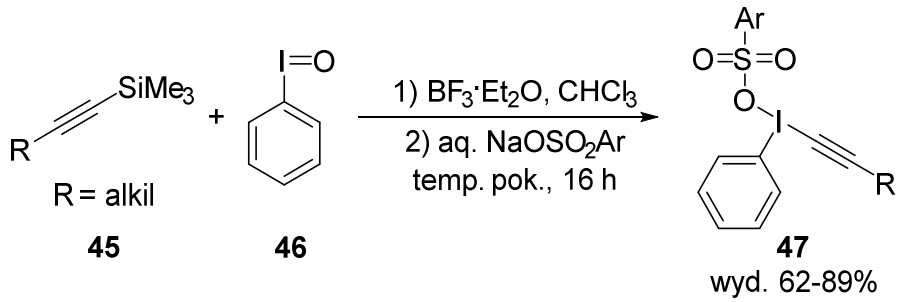
Pierwsza synteza stabilnej, w pełni scharakteryzowanej soli alkinyloarylojodoniowej została opublikowana w 1981 roku przez Kosera i współpracowników.[18] W opracowanej przez nich metodzie hydroksytosylojodobenzen (*HTIB – hydroxytosyliodobenzene*, zwany również *odczynnikiem Kosera*) **42** reaguje z fenyloacetylenem **41** z wytworzeniem odpowiedniego tosylanu alkinylojodoniowego **43** i **44**.



Schemat 18. Synteza tosylanufenylo(fenyloacetyleno)jodoniowego oraz cykloheksyloacetyleno(fenylo)jodoniowego

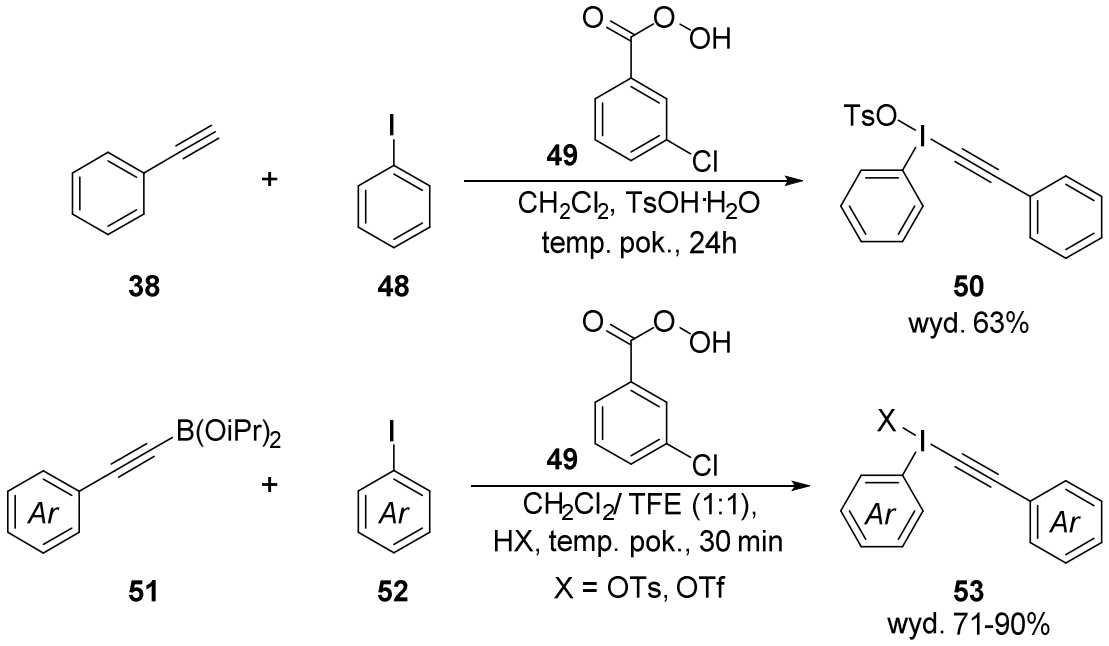
Metoda Kosera jest jednak obciążona wieloma wadami. Podczas tworzenia pożądanej soli alkilowej często powstaje również jako produkt uboczny sól winylowa z podstawnikiem tosylowym w pozycji β, co znacznie obniża wydajność reakcji i powoduje problemy z oczyszczeniem produktu. Ponadto, metoda ta jest ograniczona głównie do użycia acetylenów z podstawnikami arylowymi; alkiny z podstawnikiem alifatycznym bardzo często nie prowadzą w ogóle do powstania produktu. Z tego powodu powstały alternatywne metody syntezy soli alkinyloarylojodoniowych będących ulepszeniem metody Kosera.

Wartą uwagi metodą jest synteza zaproponowana przez Stanga i Kitamurę w 1988 roku.[19] Polega ona na reakcji jodozobenzenu **46** z trimetylosililoalkinem **45** w obecności równomolowej ilości kwasu Lewisa $BF_3 \times Et_2O$, a następnie potraktowaniu wodnym roztworem soli sodowej arylosulfonianiu. Metoda ta ze względu na prostotę wykonania, znacznie większą uniwersalność oraz łagodne warunki przebiegu reakcji, zdecydowanie zwiększa dostępność soli alkinyloarylojodoniowych.



Schemat 19. Synteza soli alkinylojodoniowych metodą Stanga i Kitamury

Powyższe metody charakteryzuje użycie związków jodu(III) jako substratów. Przełomem w syntezie soli jodoniowych są prace Olofsson, w których substratem w syntezie soli jest jodoaren, który w warunkach reakcji jest utleniany *in situ* do związku jodu(III), który następnie reaguje z odpowiednim odczynnikiem prowadząc do powstania soli jodoniowej.[20] Wykorzystując jako utleniacz kwas *m*–chloronadbenzoesowy **49** (*mCPBA*), jodoaren utlenia się do związku jodu na trzecim stopniu utlenienia. Używając alkinu bądź odpowiedniego estru boronowego w obecności kwasu otrzymano szereg soli alkinylojodoniowych z dobrymi wydajnościami.



Schemat 20. Synteza soli alkinylojodoniowych opracowana przez Olofsson

4. Wyniki własne

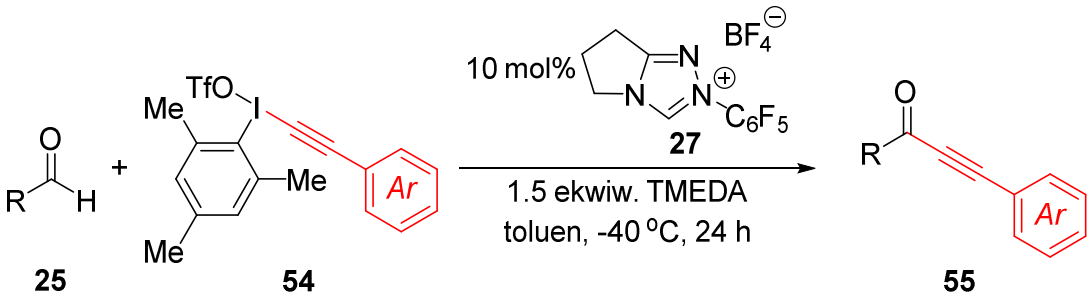
Analizując opisane w literaturze naukowej i podsumowane w poniższej tabeli metody syntezy soli alkinyloarylojodoniowych można zauważyć, że wszystkie prowadzą do otrzymania soli fenylowych[iii] w postaci tosylanów lub tryflanów (Tabela 1).

Autor	Metoda syntezy	Otrzymane sole alkinyloarylojodoniowe
G. Koser[18]	Alkin + odczynnik Kosera	Tosylany alkinylofenylojodoniowe
P. Stang[19]	Trimetylosililoalkin + jodozobenzen	Tosylany alkinylofenylojodoniowe
B. Olofsson[20a]	Alkin +jodoaren+ mCPBA	Tosylany alkinylofenylojodoniowe
B. Olofsson[20b]	Ester boronowy + jodoaren + mCPBA	Tosylany i tryflany alkinyloarylojodoniowe

Tabela 1. Metody syntezy soli alkinyloarylojodoniowych

Choć znane są już metody syntezy soli alkinyloarylojodoniowych, nikt wcześniej nie podjął się syntezy soli alkinylomezytylojodoniowych zawierających szereg rozmaitych grup funkcyjnych w swojej strukturze. Zainspirowana niespotykanymi właściwościami tej klasy związków, możliwością ich szerokiego zastosowania w reakcjach transferu grupy alkinylowej, a zarazem niewieloma opisanymi przykładami ich syntez, postanowiłam w oparciu o metodę Stanga rozwinąć tę metodologię o otrzymywanie tosylanów alkinylomezytylojodoniowych. Główną motywacją było wykorzystanie zsyntezowanych przeze mnie soli jodoniowych w opracowanej w grupie dr. Kałka nowatorskiej reakcji syntezy ketonów propargilowych, polegającej na sprzęganiu aldehydów i wyżej wymienionych soli, katalizowanym *N*-heterocyklicznymi karbenami (NHC).[21] Reakcja przebiega poprzez aktywowanie aldehydu przez NHC, przez co zyskuje on nukleofilowy charakter i w reakcji z solą, jako elektrofilem, prowadzi do uzyskania szeregu sfunkcjonalizowanych ketonów propargilowych (Schemat 21).

[iii] Jedynie Olofsson[20b] opisała syntezę soli z podstawnikiem arylowym innym niż fenyl.



Schemat 21. Synteza ketonów propargilowych poprzez sprzęganie soli alkinylojodoniowych z aldehydami, katalizowane NHC

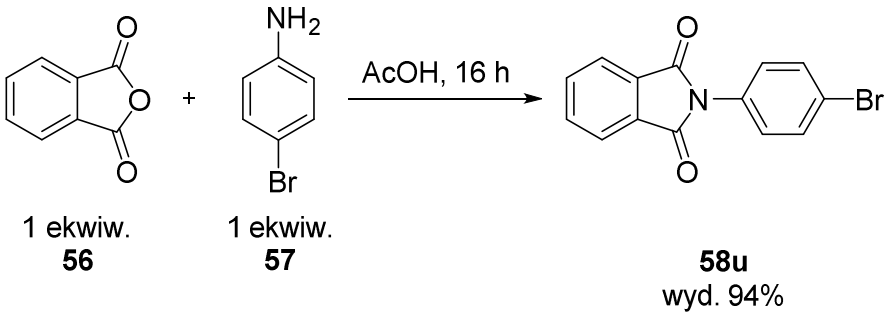
Na potrzeby tej reakcji zsyntetyzowałam szereg tosylanów alkinylomezytylojodoniowych, których struktury oraz sama synteza nie była wcześniej opisana w literaturze.

4.1. Synteza substratów do otrzymywania soli alkinyloarylojodoniowych

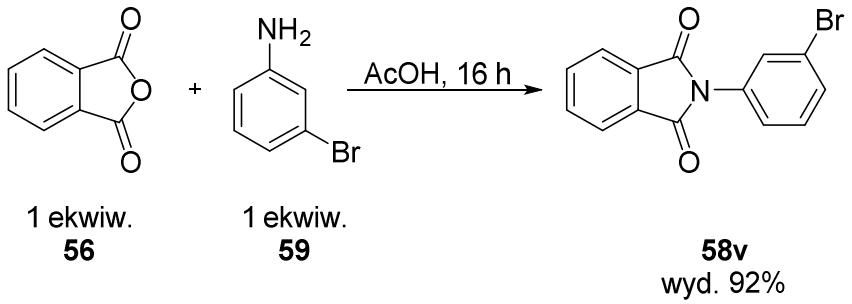
4.1.1. Synteza trimetylosililoalkinów

Do syntezy trimetylosililoalkinów zastosowałam znaną i dobrze opisaną w literaturze reakcję Sonogashiry, polegającą na sprzęganiu terminalnych alkinów z halogenkami arylowymi katalizowanym kompleksami palladu oraz miedzi(I).[22]

We wszystkich syntezach wykorzystałam handlowo dostępne halogenki arylowe, z wyjątkiem tych używanych do otrzymania trimetylosililoalkinów **61u**, **61v** oraz **61x**. W pierwszych dwóch przypadkach przeprowadziłam opisaną w literaturze reakcję bezwodnika ftalowego **56** z odpowiednio *para*– **57** (Schemat 23) i *meta*–bromoaniliną **59** (Schemat 24).[23] W ten sposób otrzymałam *N*–(*para*–bromofenylo)ftalimid **58u** z wydajnością 94%, użyty następnie do syntezy trimetylosililoalkinu **63u** oraz *N*–(*meta*–bromofenylo)ftalimid **58v** z wydajnością 92%, który wykorzystałam do syntezy trimetylosilliloalkinu **63v**.

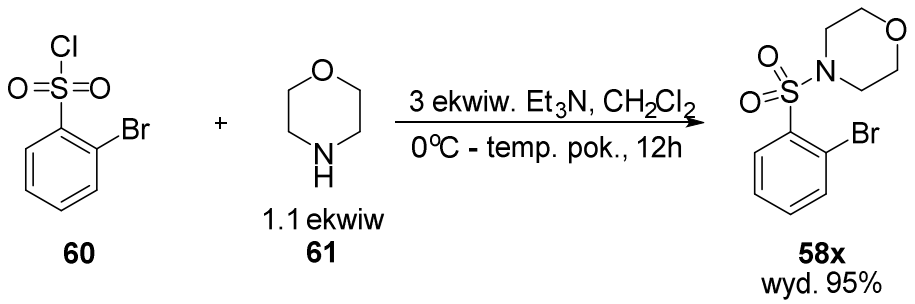


Schemat 22. Otrzymywanie związku **58u**



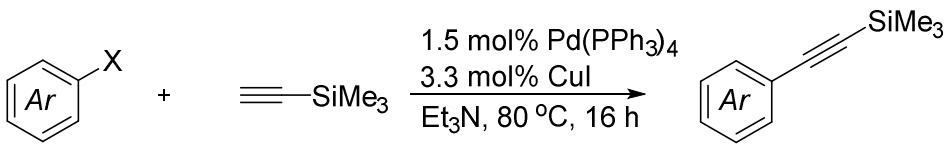
Schemat 23. Otrzymywanie związku **58v**

4–(2–Bromobenzenosulfonylo)–morfolinę **58x**, wykorzystywaną do syntezy trimetylosilliloalkinu **63x**, otrzymałam w opisanej literaturowo reakcji chlorku 2–bromobenzenosulfonowego **60** z morfoliną **61**, otrzymując produkt z wydajnością 95% (Schemat 25).[24]



Schemat 24. Otrzymywanie związki **58x**

Posiadając wszelkie potrzebne do syntezy trimetylosililoalkinów substraty, podjęłam się ich przygotowania stosując konkretne warunki opisane w literaturze.[25] Reakcję przeprowadziłam dla szeregu halogenków arylowych wykorzystując trimetylosililoacetylen **62**, tetrakis(trifenylofosfino)pallad(0) oraz jodek miedzi(I). Zasadą, jak i również rozpuszczalnikiem, użytą w reakcji była trietyloamina. Reakcje przeprowadzane były w temperaturze 80 °C i trwały około 16 godzin.



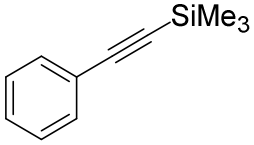
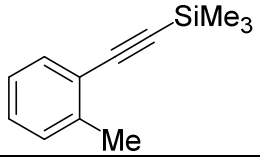
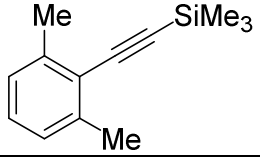
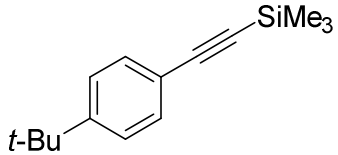
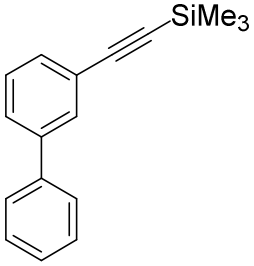
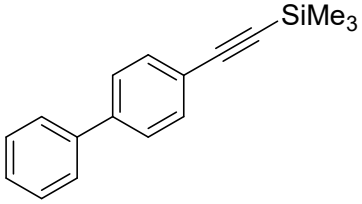
X = Br, I — **58a-x**

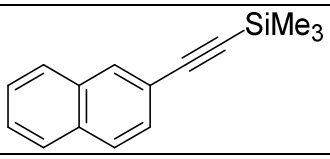
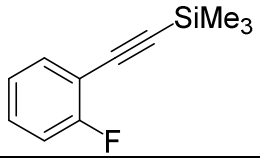
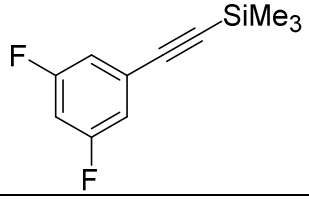
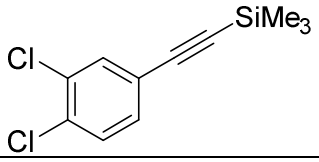
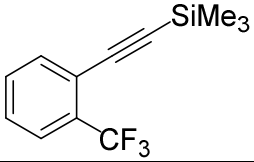
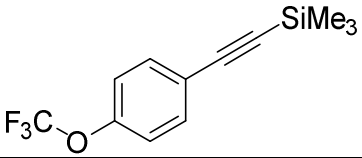
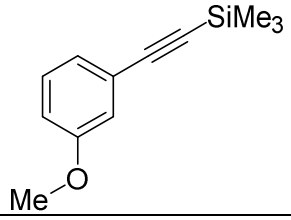
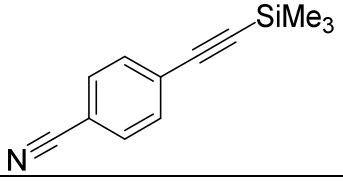
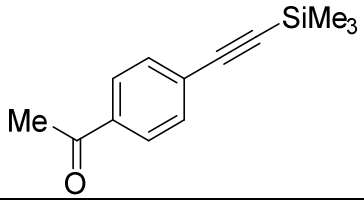
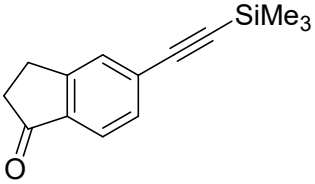
1.1 ekwiv. — **62**

63a-x

Schemat 25. Synteza trimetylosilliloalkinówz wykorzystaniem reakcji Sonogashiry

Powstałe produkty oczyszczałam za pomocą chromatografii kolumnowej stosując układ eluentów eter naftowy/octan etylu i otrzymując interesujące mnie trimetylosilany z wysokimi wydajnościami (Tabela 2). Znakomita większość reakcji przebiegała z wydajnościami powyżej 90%, co czyni tę metodę jedną z najskuteczniejszych reakcji wprowadzania wiązania potrójnego w strukturę cząsteczki aromatycznej.

Związek	Wzór trimetylosilliloalkinu	Wydajność
58a		**90%**
58b		**98%**
58c		**57%**
58d		**99%**
58e		**90%**
58f		**99%**

58g		**98%**
58h		**99%**
58i		**95%**
58j		**95%**
58k		**99%**
58l		**96%**
58m		**99%**
58n		**96%**
58o		**94%**
58p		**68%**

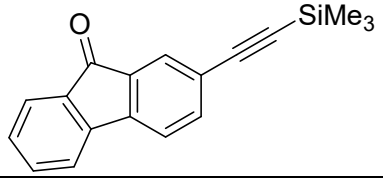
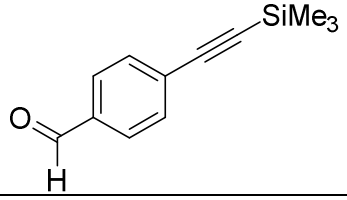
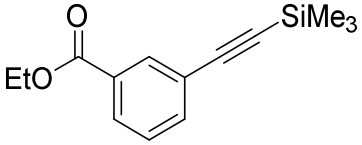
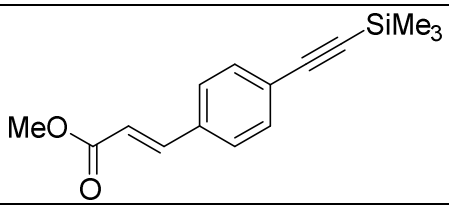
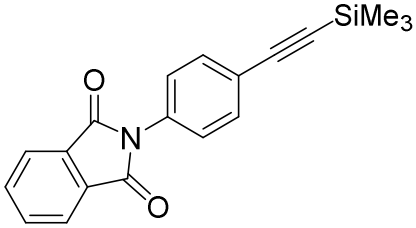
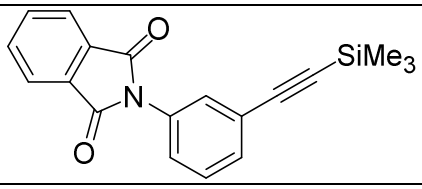
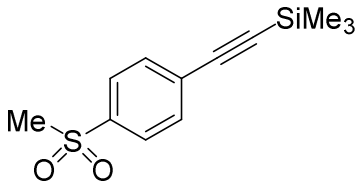
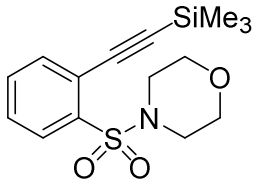
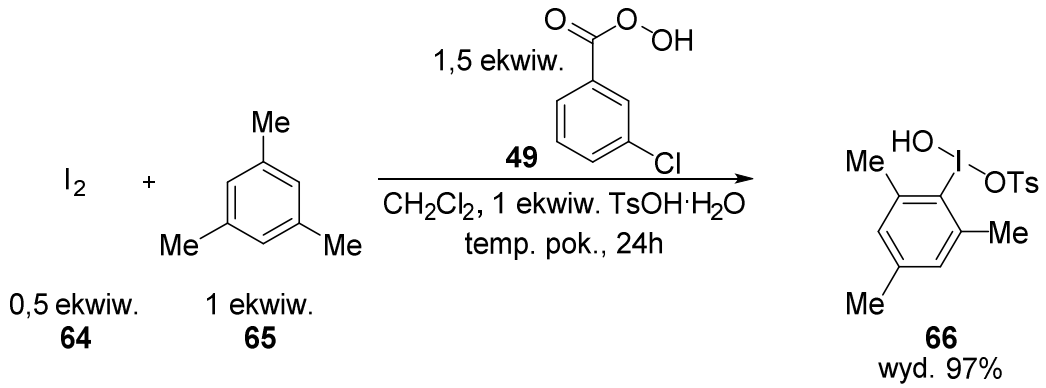
58q		**55%**
58r		**78%**
58s		**99%**
58t		**83%**
58u		**39%**
58v		**79%**
58w		**96%**
58x		**87%**

Tabela 2. Otrzymane trimetylosilliloalkiny

4.1.2. Synteza hydroksy(tosylo)jodomezytylenu

Hydroksy(tosylo)jodomezytylen **66**, wykorzystywany następnie do syntezy jodozylomezytylenu **67**, otrzymałam w bezpośredniej reakcji jodu z mezytylenem w

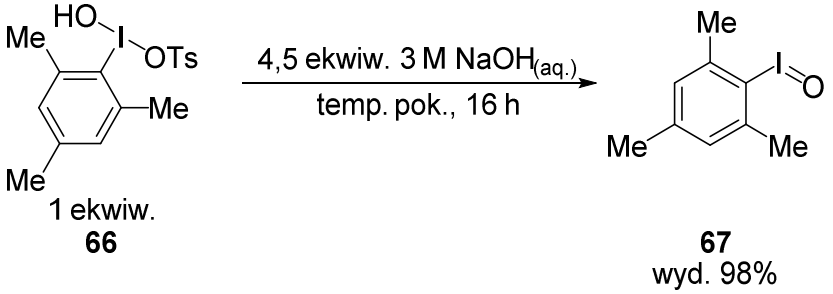
obecności *m*CPBA jako czynnika utleniającego oraz kwasu *para*–toluenosulfonowego, otrzymując produkt z wydajnością 97% (Schemat 26).[26]



Schemat 26. Otrzymywaniehydroky(tosylo)jodomezytylenu

4.1.3. Synteza jodozylomezytylenu

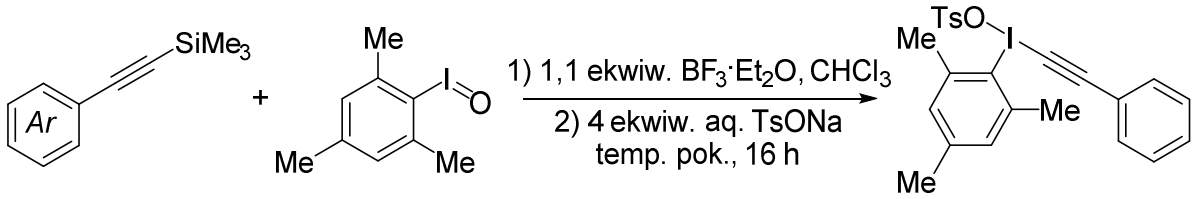
Przy syntezie jodozylomezytylenu **67** posłużyłam się opisaną w literaturze procedurą,[27] polegającą na działaniu 3M roztworem wodorotlenku sodu na hydroksy(tosylo)jodomezytylen **66** i otrzymując produkt z wydajnością 98% (Schemat 27).



Schemat 27. Otrzymywanie jodozylomezytylenu

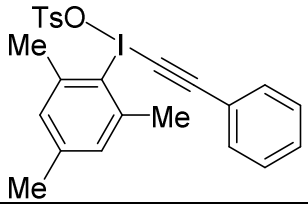
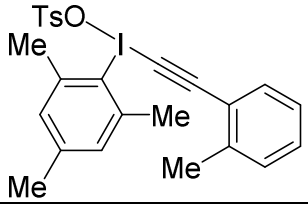
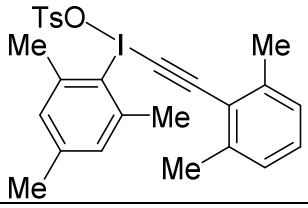
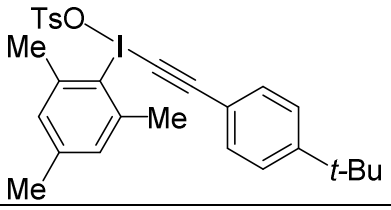
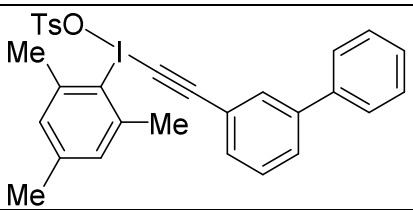
4.2. Synteza solialkinylomezytylojodoniowych

Sole alkinylomezytylojodoniowe otrzymałam w oparciu o opisaną przez Stanga i Kitamurę procedurę otrzymywania soli alkinylofenylojodoniowych.[28] Polegała ona na reakcji trimetylosililoalkinu z jodozylomezytylenem w obecności kompleksu trifluorek boru–eter dietylowy, a następne potraktowaniu mieszaniny reakcyjnej wodnym roztworem tosylanu sodu (Schemat 28).



Schemat 28. Synteza soli alkinylomezytylojodoniowych

Stosując opisaną metodę zsyntetyzowałam szereg nieznanych dotychczas w literaturze tosylanów alkinylomezytylojodoniowych z różnymi podstawnikami w pierścieniu aromatycznym. Udało mi się otrzymać sole z podstawnikami węglowodorowymi (Tabela 3), podstawnikami halogenowymi (Tabela 4), a także z różnorodnymi grupami funkcyjnymi (Tabela 5).

LP	Wzór soli	Wydajność
68a		**53%**
68b		**49%**
68c		**54%**
68d		**48%**
68e		**51%**

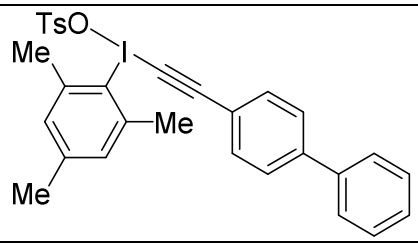
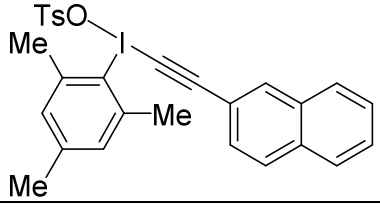
68f		**64%**
68g		**34%**

Tabela 3. Sole z podstawnikami węglowodorowymi

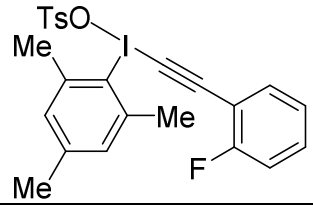
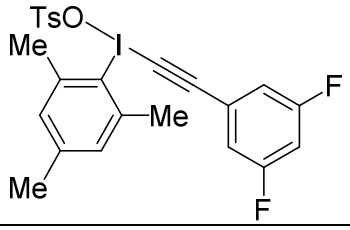
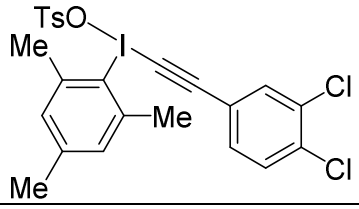
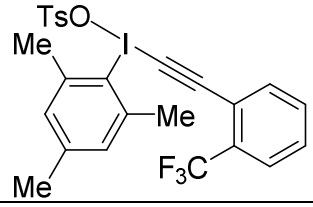
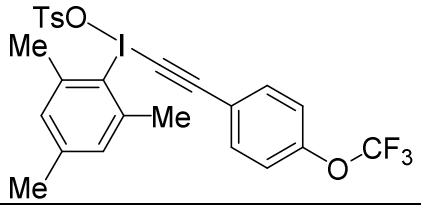
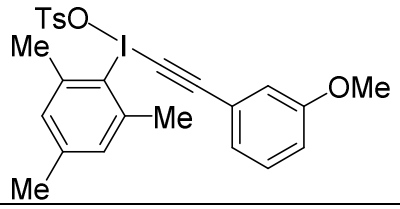
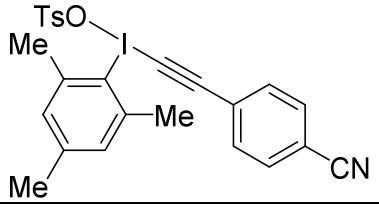
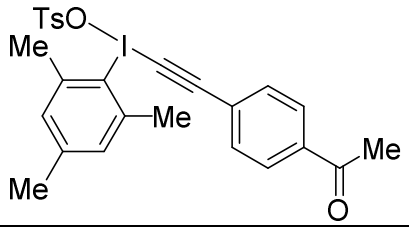
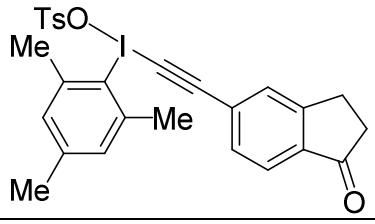
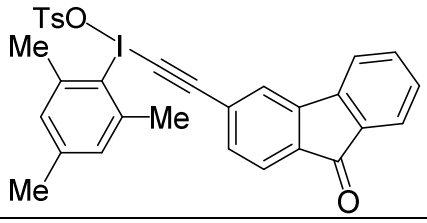
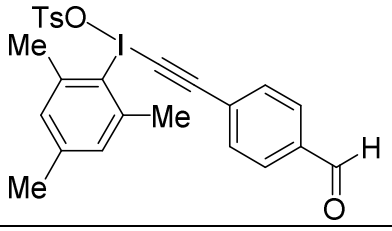
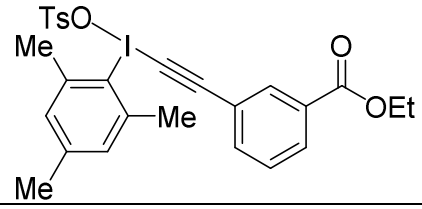
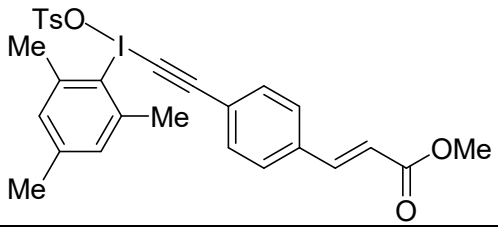
LP	Wzór soli	Wydajność
68h		**50%**
68i		**67%**
68j		**52%**
68k		**50%**
68l		**42%**

Tabela 4. Sole z podstawnikami halogenkowymi.

LP	Wzór soli	Wydajność
68m		**29%**
68n		**38%**
68o		**41%**
68p		**21%**
68q		**45%**
68r		**30%**
68s		**54%**
68t		**21%**

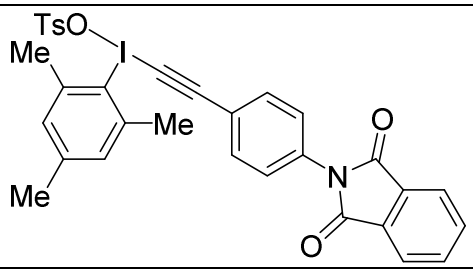
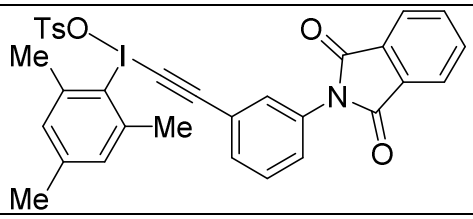
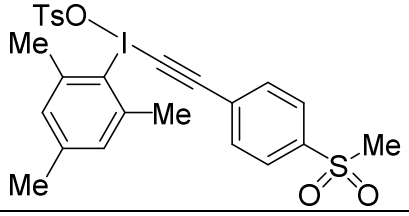
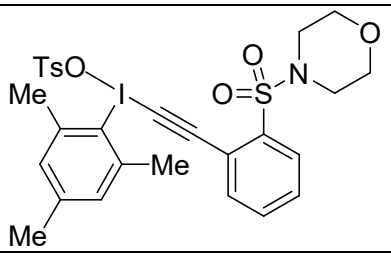
68u		**40%**
68v		**34%**
68w		**43%**
68x		**54%**

Tabela 5. Sole podstawione grupami funkcyjnymi opartymi o tlen, azot oraz siarkę.

Dzięki zastosowaniu opisanej w literaturze reakcji syntezy tosylanów alkinylofenylojodoniowych, z powodzeniem udało mi się zsyntezować szereg wysoce sfunkcjonalizowanych tosylanów alkinylomezytylojodoniowych. Tym samym wykazałam, iż metoda ta nie ogranicza się jedynie do soli z podstawnikiem arylowym w postaci fenylu, a co więcej pozwala na syntezę soli posiadających szeroką gamę grup funkcyjnych. Choć wydajności reakcji nie są najwyższe, prostota wykonania reakcji oraz sposób oczyszczania otrzymanych soli poprzez krystalizację pozwala na ich łatwą syntezę w dużej skali oraz dalsze syntetyczne wykorzystanie.

Z powodzeniem udało mi się zsyntezować sole, zawierające podstawnik węglowodorowy przy pierścieniu aromatycznym (Tabela 3), alifatyczny, t.j. metyl w związkach **68b** oraz **68c**, podstawnik *tert*–butylowy w związku **68d** oraz podstawnik fenylowy w związkach **68e** oraz **68f**. Co interesujące metoda ta pozwala również na inkorporowanie układów poliaromatycznych w strukturę soli jodoniowej, jak w przypadku podstawnika naftylowego w związku **68g**. Możliwa jest również wydajna synteza soli alkinylojodoniowych zawierających podstawniki halogenowe w swojej strukturze (Tabela 4).

Otrzymałam sole zawierające atomy fluoru **68h**, **68i** oraz chloru **68j** w pierścieniu aromatycznym, jak również posiadające ugrupowanie trifluorometylowe (–CF_3), połączone bezpośrednio z pierścieniem aromatycznym, jak ma to miejsce w związku **68k**, lub połączone przez atom tlenu, dając związek **68l** z ugrupowaniem trifluorometoksylowym.

Wysoka reaktywność soli jodoniowych powoduje, iż są one zdolne do wchodzenia w reakcje z różnymi klasami związków organicznych, jednak wymagają one wcześniejszej aktywacji, a same z siebie są stabilnymi związkami. Dzięki temu możliwe jest wprowadzenie rozmaitych grup funkcyjnych w strukturę soli jodoniowych. Dzięki reakcji transferu tak sfunkcjonalizowanej grupy alkinylowej za pomocą soli jodoniowych, możliwa jest synteza związków, które posiadając ową funkcjonalizację, mogą ulegać dalszym transformacjom syntetycznym.

Z powodzeniem udało mi się zsyntezować sole alkinylojodoniowe zawierające grupy funkcyjne oparte o atom tlenu takie jak, grupa eterowa w pozycji *meta*–**68m**, grupa karbonylowa wchodząca w strukturę alifatycznych, jak i również aromatycznych ketonów **68o-q**, aldehydów aromatycznych **68r**, czy również estrów kwasów aromatycznych, jak w przypadku związku **68s** oraz estrów kwasów nienasyconych **68t**. Transfer grup alkinylowych urozmaiconych o wyżej wymienione podstawniki na odpowiednie substraty może zostać użyty do syntezy wysoce sfunkcjonalizowanych związków, które mogą ulegać dalszym użytecznym transformacjom takim jak: reakcja dimetylowania eterów, reakcje redukcji czy 1,2–addycji do grupy karbonylowej, czy też reakcje transformacji wiązań podwójnych, jak np. ich redukcja, czy reakcja epoksydowania.

Oprócz grup opartych o atom tlenu udało mi się również zsyntezować sole jodoniowe posiadające funkcjonalne grupy zawierające atomy azotu i siarki. Stosując wyżej opisaną metodę udało mi się otrzymać związek **68n**, zawierający grupę nitrylową, którą można wykorzystać w dalszych transformacjach, takich jak hydroliza do kwasu karboksylowego, bądź redukcja wiązania C–N prowadząca do powstania aminy. Z zadowalającymi wydajnościami udało mi się otrzymać sole jodoniowe zawierające w swej strukturze azot w postaci aminy aromatycznej, zabezpieczonej grupą ftalamidową **68u** i **68v**, która w łagodnych warunkach może ulec odbezpieczeniu, a powstała w ten sposób wolna amina może ulegać dalszym transformacjom.

Przykładem syntezy soli jodoniowej zawierającej w swojej strukturze atom siarki jest synteza związku **68w**, zawierającego ugrupowanie metylosulfonowe. Grupa sulfonowa dzięki swojemu indukcyjnemu efektowi powoduje zmniejszenie gęstości elektronowej na

sąsiadującym atomie węgla, dzięki czemu połączone z nim atomy wodoru są względnie kwaśne, a więc grupa metylowa może zostać łatwo zdeprotonowana i brać udział jako nukleofil w dalszych reakcjach. Interesująca wydaje się przeprowadzona przeze mnie synteza związku **68x**, zawierającego, w postaci sulfonamidu, ugrupowanie morfolinowe – znane ze swych właściwości farmakoforowych, występujące w wielu aktywnych biologicznie związkach naturalnych, jak i w syntetycznych farmaceutykach. Wykorzystanie tak sfunkcjonalizowanej soli jodoniowej może pozwolić na wprowadzenie tej istotnej z biologicznego punktu widzenia grupy w strukturę związków organicznych.

5. Podsumowanie

Przeprowadzone przeze mnie syntezy soli alkinyloarylojodoniowych są pierwszym opisanym przykładem otrzymania tosylanów alkinyloarylojodoniowych z szeregiem tak różnorodnych podstawników w pierścieniu aromatycznym. Wykonując te badania udało mi się wykazać, że zastosowanie nieco zmodyfikowanej wersji procedury opracowanej przez Stanga pozwala na zsyntetyzowanie nie tylko soli alkinylofenylojodoniowych, ale także soli alkinylo(mezytylo)jodoniowych w postaci tosylanów. Ponadto pozwala także na wprowadzenie do ich struktury wielu grup funkcyjnych, co również nie zostało osiągnięte przy zastosowaniu żadnej opisanej dotychczas w literaturze naukowej metod syntezy tej klasy związków. Szeroka gama różnych wprowadzonych do struktury soli podstawników, takich jak podstawniki węglowodorowe (alifatyczne oraz aromatyczne), podstawniki halogenowe, jak również grupy funkcyjne oparte o atomy tlenu, azotu oraz siarki, pozwala na ich dalsze syntetyczne wykorzystanie. Oprócz zastosowania w opisanej reakcji otrzymywania ketonów propargilowych, zsyntezowane przeze mnie związki wydają się być również dobrymi kandydatami do kolejnych reakcji, co otwiera nowe możliwości transferu grupy alkinylowej korzystniejsze z syntetycznego oraz ekonomicznego punktu widzenia od tych, w których wykorzystywane są katalizatory w postaci kompleksów metali przejściowych. Stosowana przeze mnie metoda, mimo niezbyt wysokich wydajności otrzymywanych soli, wykazuje wiele zalet. Przede wszystkim charakteryzuje się prostotą wykonania oraz oczyszczania powstałych produktów na drodze krystalizacji, co pozwala na jej zastosowanie także w większej skali.

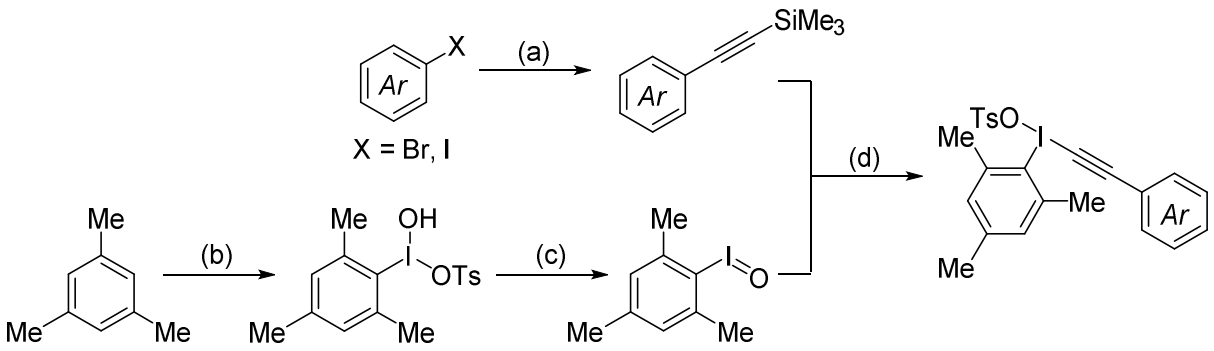
6. Część eksperymentalna

6.1. Uwagi ogólne

Jeżeli nie zaznaczono inaczej wszystkie materiały zostały zakupione od komercyjnych dostawców i używane w otrzymanej postaci. Bezwodny dichlorometan oraz toluen przed użyciem oczyszczono poprzez przepuszczenie przez kolumnę obojętnego tlenku glinu w atmosferze azotu (SPS – Solvent Purification System). Wysuszona trietyloamina (nad sitami 4Å) została odtleniona w ampule ciśnieniowej, poprzez sekwencje wymrażania pod próżnią – wypełnienie naczynia azotem.

6.2. Procedury syntezy modelowych substratów

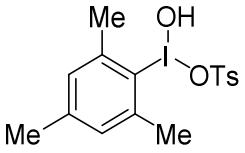
Sole alkinylomezytylojodoniowe zsyntetyzowałam zgodnie z poniższą sekwencją (Schemat 29):



Schemat 29. Ogólna procedura otrzymywania soli alkinylomezytylojodoniowych

Odczynniki i warunki: (a) $Pd(PPh_3)_4$, CuI, Et_3N, 80 °C, 16h; b) I_2, mCPBA, TsOH, CH_2Cl_2, temp. pok.,16h; c) 3M $NaOH_{(aq.)}$, temp. pok., 1 h; (e) $BF_3 \cdot Et_2O$, CH_2Cl_2, 0 °C do temp. pok., 16h; następnie NaOTs, H_2O, temp. pok, 30 min.

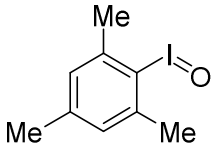
6.2.1.Synteza związków jodu (III)



66

1–[Hydroksy(tosyloksy)jodo]–2,4,6–trimetylobenzen (66).[29] Do 500 ml okrągłodennej kolby wprowadziłam drobno zmielony jod **64** (9,01 g, 35,5 mmola), a następnie dodałam 250 ml CH_2Cl_2. Uzyskaną mieszaninę mieszałam przez 15 h w temperaturze pokojowej aż do całkowitego rozpuszczenia jodu. Następnie kolejno dodałam mezytylen **65** (10,0 ml, 71

mmoli), mCPBA **49** (26,3 g, 107 mmoli, uprzednio wysuszony pod wysoką próżnią przez 1 godzinę) i monohydrat kwasu *p*–toluenosulfonowego (13,5 g, 71 mmoli). Mieszaninę reakcyjną mieszałam w temperaturze pokojowej przez noc (po około 15 minutach mieszania reakcyjna zaczęła zmieniać kolor z ciemnofioletowej na jasnożółtą, pojawił się również osad). Następnie roztwór zatężyłam pod próżnią, dodałam 250 ml Et_2O i otrzymaną mieszaninę mieszałam energicznie w temperaturze pokojowej przez 1 godzinę. Otrzymaną substancję stałą odsączyłam, przemyłam Et_2O (3 x 100 ml) i wysuszyłam pod wysoką próżnią, w wyniku czego otrzymałam produkt w postaci białego proszku (30,0 g, wydajność 97%).[1]H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 7.30 – 7.26 (m, 2H), 7.12 – 7.07 (m, 2H), 2.32 (s, 6H), 2.31 (s, 6H).

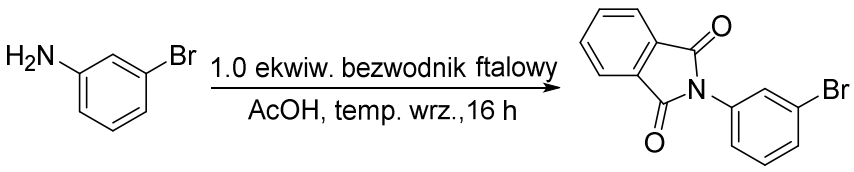


67

2,4,6–Trimetylojodozylobenzen (67). Do kolby okrągłodennej wprowadziłam 1–[hydroksy(tosyloksy)jodo]–2,4,6-trimetylobenzen **66** (35,7 mmola, 15,5 g) i dodawałam po kropli przez 10 minut 3M roztwór wodorotlenku sodu (190 mmol, 63,3 ml) umieszczony we wkraplaczu intensywnie mieszając. Po 16 godzinach dodałam 50 ml wody i mieszałam przez 1godzinę. Otrzymaną mieszaninę reakcyjną przesączyłam, a uzyskane jasnożółte ciało stałe przemyłam wodą (3 x 50 ml), a następnie $CHCl_3$(3 x 50 ml). Substancję stałą wysuszyłam od wysoką próżnią w wyniku czego otrzymałam produkt w postaci żółtawej substancji stałej (7,21 g, wydajność 98%).

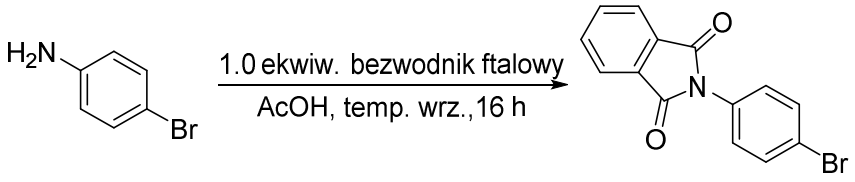
6.2.2. Synteza (alkinylo)trimetylosilanów

Materiały wyjściowe do syntezy 2–{3–[2-(trimetylosililo)etynylo]fenylo}–2,3–dihydro–1*H*–izoindolu–1,3–dionu **61u**, 2–{4–[2–(trimetylosililo)etynylo]fenylo}–2,3–dihydro–1*H*–izoindolu–1,3-dionu **61v** i 4–{{2–[2–(trimetylosililo)etynylo]benzeno-sulfonylo}morfoliny **61x** otrzymałam zgodnie z następującymi procedurami.



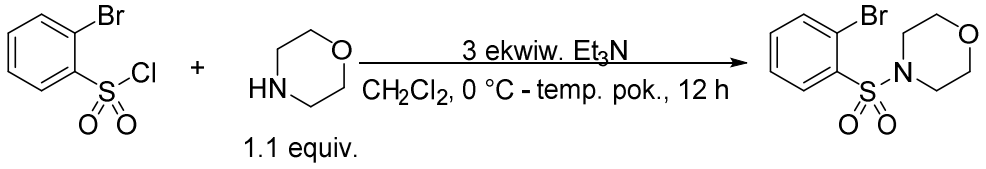
61u

***N*–(3–Bromofenylo)ftalimid (58v)**.[30] Bezwodnik ftalowy **56** (1,5 g, 10 mmoli) i 3–bromoanilinę **59** (1,09 ml, 10 mmoli) ogrzewałam w temperaturze wrzenia w 60 ml kwasu octowego przez 16h. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej dodałam 50 ml wody i otrzymaną zawiesinę mieszałam w temperaturze pokojowej przez 15 minut. Otrzymaną substancję stałą odsączyłam, przemyłam wodą (2 x 20 ml) i wysuszyłam pod próżnią, w wyniku czego otrzymałam produkt w postaci bezbarwnej substancji stałej (2,79 g, wydajność 92%).^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.96 (dd, *J* = 5.5, 3.1 Hz, 2H), 7.80 (dd, *J* = 5.5, 3.0 Hz, 2H), 7.65-7.61 (m, 2H), 7.37-7.34 (m, 2H).



61v

***N*–(4–Bromofenylo)ftalimid (58v)**.[30] Bezwodnik ftalowy **56** (1,5 g, 10 mmoli) i 4–bromoanilinę **57** (1,15 ml, 10 mmoli) ogrzewałam w temperaturze wrzenia w 60 ml kwasu octowego przez 16h. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej dodałam 50 ml wody i otrzymaną zawiesinę mieszałam w temperaturze pokojowej przez 15 minut. Otrzymaną substancję stałą odsączyłam, przemyłam wodą (2 x 20 ml) i wysuszyłam pod próżnią, w wyniku czego otrzymałam produkt w postaci bezbarwnej substancji stałej (2,75 g, wydajność 91%).^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.99 – 7.94 (m, 2H), 7.83 – 7.78 (m, 2H), 7.66 – 7.61 (m, 2H), 7.38 – 7.34 (m, 2H).

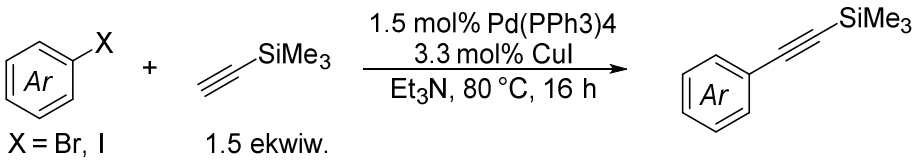


58x

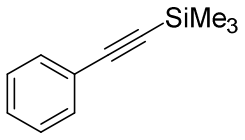
4–(2–Bromobenzenosulfonylo)morfolina (58x).[31] Do kolby okrągłodennej dodałam chlorek 2–bromobenzenosulfonylu **60** (1,28 g, 5,0 mmoli), a następnie CH_2Cl_2 (25 ml) i Et_3N (2,08 ml, 15 mmoli). Mieszaninę reakcyjną ochłodziłam do 0 ° C w łaźni chłodzącej lód/woda i kroplami za pomocą strzykawki dodałam morfolinę **61** (484 µl, 5,5 mmol). Po zakończeniu odstawiłam łaźnię chłodzącą i mieszaninę reakcyjną mieszałam w temperaturze pokojowej przez 12 godzin. Substancje lotne usunęłam pod próżnią i dodałam CH_2Cl_2 (25 ml) i wodę (25 ml). Uzyskany roztwór wodny dalej ekstrahowałam CH_2Cl_2 (2 x 25 ml) i połączone fazy

organiczne wysuszyłam bezwodnym $MgSO_4$, przesączyłam i odparowałam pod próżnią. Surowy produkt oczyściłam za pomocą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, eter naftowy:octan etylu/4:1), w wyniku czego otrzymałam produkt w postaci bezbarwnej substancji stałej (1,45 g, wydajność 95%).^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.10 – 8.07 (m, 1H), 7.79 – 7.75 (m, 1H), 7.49 – 7.38 (m, 2H), 3.75 – 3.71 (m, 4H), 3.32 – 3.28 (m, 4H).

Trimetylosililoalkiny zsyntezowałam zgodnie z następującą procedurą.[32]



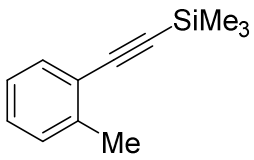
W atmosferze azotu, do uprzednio wysuszonej w piecu ampuły ciśnieniowej (lub wysuszonej w piecu fiolki 30 ml, w zależności od skali reakcji) dodałam halogenek arylu (1,0 ekwiw.), $Pd(PPh_3)_4$ (1,5 mol%) i CuI (3,3% mol%). Następnie dodałam odgazowaną wcześniej bezwodną Et_3N (2,5 ml / 1 mmol halogenek arylu) i ostatecznie dodałam trimetylosililoacetylen (1,5 ekwiw.). Reakcję następnie ogrzałam do 80 ° C przez 16 godzin. Następnie mieszaninę reakcyjną ochłodziłam do temperatury pokojowej, przeniosłam do kolby okrągłodennej przy użyciu CH_2Cl_2. Uzyskaną mieszaninę zatężyłam do sucha pod próżnią, a następnie dodałam Et_2O (10 ml/mmol), w wyniku czego powstał osad halogenku trietyloamoniowego, który przesączyłam przez lejek Schotta wypełniony małą ilością żelu krzemionkowego (2–4 g). Następnie pozostałość w lejku przemyłam małą ilością Et_2O, otrzymany przesącz zatężyłam pod próżnią i surowy produkt oczyściłam metodą chromatografii kolumnowej.



63a

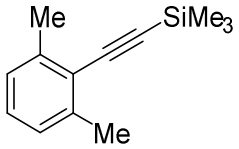
Trimetylo(2–fenyloetynylo)silan (63a). Związek otrzymałam w skali 15 mmol z jodobenzenu **58a** (1,68 ml, 15 mmol), trimetylosililoacetylenu **62** (3,28 ml, 22,5 mmol), Pd $(PPh_3)_4$ (265 mg, 0,225 mmol), CuI (94,3 mg, 0,495 mmol) i Et_3N (37,5 ml). Produkt oczyściłam metodą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, eter naftowy) i

otrzymałam go w postaci bezbarwnej cieczy (2,56 g, wydajność 98%).[1]H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.50 – 7.43 (m, 2H), 7.34 – 7.26 (m, 3H), 0.26 (s, 9H).



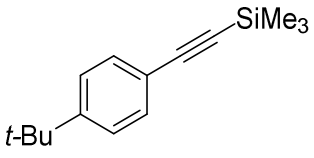
63b

[2–(2–Metylofenylo)etynylo]trimetylosilan (63b). Związek otrzymałam w skali 10 mmoli z 2–metylojodobenzenu **58b** (1,47 ml, 10 mmol), trimetylosililoacetylenu **62** (2,19 ml, 15 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (177 mg, 0,15 mmol), CuI (62,8 mg, 0,33 mmol) i Et_3N (25 ml). Produkt oczyściłam metodą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, eter naftowy:octan etylu/100:0 do 94:6) i otrzymałam go w postaci bezbarwnej cieczy (1,84 g, wydajność 98%).[1]H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.45 – 7.41 (m, 1H), 7.24 – 7.17 (m, 2H), 7.15 – 7.08 (m, 1H), 2.44 (s, 3H), 0.26 (s, *J* = 2.3 Hz, 9H).



63c

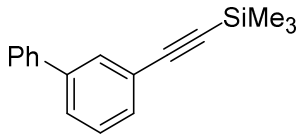
[2-(2,6-Dimetylofenylo)etynylo]trimetylosilan (63c). Związek otrzymałam w skali 10 mmoli z 2,6-dimetylodobenzenu **58c** (1,47 ml, 10 mmol), trimetylosililoacetylenu **62** (2,19 ml, 15 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (177 mg, 0,15 mmol), CuI (62,8 mg, 0,33 mmol) i Et_3N (25 ml). Produkt oczyściłam metodą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, eter naftowy:octan etylu/100:0 do 94:6) i otrzymałam go w postaci bezbarwnej cieczy (1,93 g, wydajność 96%).[1]H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.10 (dd, *J* = 8.4, 6.6 Hz, 1H), 7.02 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 2.43 (s, 6H), 0.27 (s, 9H).



63d

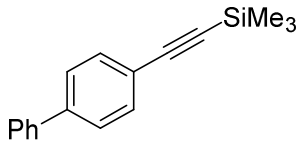
[2–(4–*tert*–butylofenylo)etynylo]trimetylosilan (63d). Związek otrzymałam w 4,75 mmol skali z 4–*tert*–butylojodobenzenu **58d** (842 ul, 4,75 mmol), trimetylosililoacetylenu **62** (1,05 ml, 7,13 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (84 mg, 0,072 mmol), CuI (29,9 mg, 0,157 mmol) i Et_3N (12 ml).

Produkt oczyściłam metodą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, eter naftowy) i otrzymałam go w postaci bezbarwnej substancji stałej (1,08 g, wydajność 99%).[1]H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.41 – 7.38 (m, 2H), 7.33 – 7.29 (m, 2H), 1.30 (s, 9H), 0.24 (s, 9H).



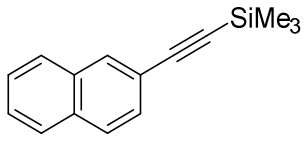
63e

(2–{[1,1'–Bifenylo]–3–ylo}etynylo)trimetylosilan (63e). Związek otrzymałam w skali 8 mmol z 3–bromobifenylu **58e** (1,36 ml, 8 mmol), trimetylosililoacetylenu **62** (1,76 ml, 12 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (142 mg, 0,12 mmol), CuI (50,3 mg, 0,264 mmol) i Et_3N (20 ml). Produkt oczyściłam metodą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, eter naftowy:octan etylu/20:0 do 19:1) i otrzymałam go w postaci żółtawej cieczy (1,80 g, wydajność 90%).[1]H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.73 – 7.71 (m, 1H), 7.61 – 7.57 (m, 2H), 7.55 (ddd, *J* = 7.7, 1.9, 1.3 Hz, 1H), 7.47 – 7.42 (m, 3H), 7.40 – 7.34 (m, 2H), 0.28 (s, 9H).



63f

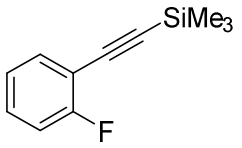
(2–{[1,1'–Bifenylo]–4–ylo}etynylo)trimetylosilan (63f). Związek otrzymałam w skali 8 mmol z 4–bromobifenylu **58f** (1,36 ml, 8 mmol), trimetylosililoacetylenu **62** (1,76 ml, 12 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (142 mg, 0,12 mmol), CuI (50,3 mg, 0,264 mmol) i Et_3N (20 ml). Produkt oczyściłam metodą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, eter naftowy:octan etylu/19:1) i otrzymałam go w postaci bezbarwnej substancji stałej (1,98 g, wydajność 99%).[1]H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.59 (ddd, *J* = 4.4, 3.3, 1.7 Hz, 2H), 7.54 (s, *J* = 4.1 Hz, 4H), 7.47 – 7.42 (m, 2H), 7.39 – 7.33 (m, 1H), 0.28 (s, 9H).



63g

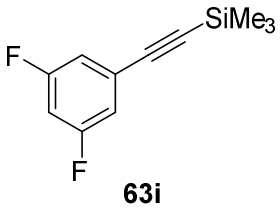
Trimetylo[2–(naftalen–2–ylo)etynylo]silan (63g). Związek otrzymałam w skali 10 mmoli z 2–bromonaftalenu **58g** (2,07 g, 10 mmoli), trimetylosililoacetylenu **62** (2,19 ml, 15 mmoli),

$Pd(PPh_3)_4$ (177 mg, 0,15 mmola), CuI (62,8 mg, 0,33 mmola)) i Et_3N (25 ml). Produkt oczyściłam metodą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, eter naftowy:octan etylu/100:0 do 94:6) i otrzymałam go w postaci żółtawej substancji stałej (2,21 g, wydajność 98%).^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.00 (d, *J* = 0.4 Hz, 1H), 7.83 – 7.74 (m, 3H), 7.54 – 7.45 (m, 3H), 0.29 (s, 9H).



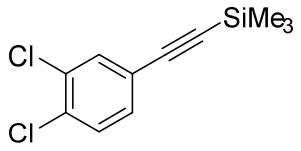
63h

[2–(2–fluorofenylo)etynylo]trimetylosilan (63h). Tytułowy związek wytworzyłam w skali 6 mmoli z 2–fluorojodobenzenu **58h** (700 ul, 6 mmoli), trimetylosililoacetylenu **62** (1,32 ml, 9 mmoli), $Pd(PPh_3)_4$ (106 mg, 0,09 mmola), CuI (37,7 mg, 0,198 mmola) i Et_3N (15 ml). Produkt oczyściłam metodą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, eter naftowy:octan etylu/20:0 do 19:1) i otrzymałam go w postaci bezbarwnej cieczy (1,21 g, wydajność 99%).^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.48 – 7.42 (m, 1H), 7.32 – 7.26 (m, 1H), 7.10 – 7.02 (m, 2H), 0.27 (s, 9H).19F NMR (376 MHz, CDCl3) δ -109.7 (ddd, J = 9.2, 7.1, 5.1 Hz).



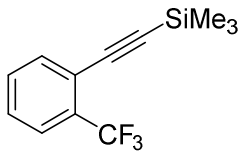
63i

[2–(3,5–difluorofenylo)etynylo]trimetylosilan (63i). Związek otrzymałam w skali 6 mmoli z 3,5–difluorojodobenzenu **58i** (719 ul, 6 mmoli), trimetylosililoacetylenu **62** (1,32 ml, 9 mmoli), $Pd(PPh_3)_4$ (106 mg, 0,09 mmola), CuI (37,7 mg, 0,198 mmola) i Et_3N (15 ml). Produkt oczyściłam metodą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, eter naftowy:octan etylu/20:0 do 19:1) i otrzymałam go w postaci bezbarwnej cieczy (1,24 g, wydajność 98%).^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.00 – 6.93 (m, 2H), 6.78 (tt, *J* = 9.0, 2.4 Hz, 1H), 0.25 (s, 9H). ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -109.8 – -109.9 (m).



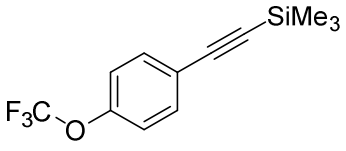
63j

[2–(3,4–Dichlorofenylo)etynylo]trimetylosilan (63j). Związek otrzymałam w skali 6 mmol z 3,4–dichlorobromobenzenu **58j** (1,37 g, 6 mmol), trimetylosililoacetylenu **62** (1,32 ml, 9 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (106 mg, 0,09 mmol), CuI (37,7 mg, 0,196 mmol) i Et_3N (15 ml). Produkt oczyściłam metodą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, eter naftowy:octan etylu/20:0 do 19:1) i otrzymałam go w postaci bezbarwnej cieczy (1,39 g, wydajność 95%).[1]H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.55 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 7.37 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.27 (dd, *J* = 8.2, 1.8 Hz, 2H), 0.25 (s, 9H).



63k

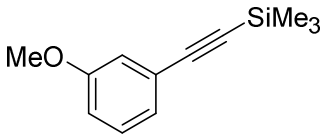
Trimetylo({2–[2–(trifluorometylo)fenylo]etynylo})silan (63k). Związek otrzymałam w 10 mmol skali z 2–(trifluorometylo)jodobenzenu **58k** (1,44 ml, 10 mmoli), trimetylosililoacetylenu **62** (2,19 ml, 15 mmoli), $Pd(PPh_3)_4$ (177 mg, 0,15 mmola), CuI (62,8 mg , 0,55 mmol) i Et_3N (25 ml). Produkt oczyściłam metodą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, eter naftowy:octan etylu/100:0 do 99:1) i otrzymałam go w postaci żółtawej cieczy (2,02 g, wydajność 83%).). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.63 (dd, *J* = 7.8, 0.6 Hz, 1H), 7.60 (dd, *J* = 7.7, 0.6 Hz, 1H), 7.50 – 7.44 (m, 1H), 7.40 (ddd, *J* = 8.3, 1.3, 0.7 Hz, 1H), 0.26 (s, 5H). ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -62.5 (s).



63l

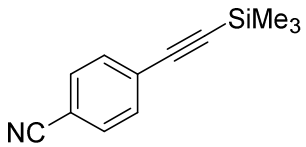
Trimetylo({2–[4–(trifluorometoksy)fenylo]etynylo})silan (63l). Związek otrzymałam w skali 25 mmoli z 4–(trifluorometoksy)jodobenzenu **58l** (3,91 ml, 25 mmoli), trimetylosililoacetylenu **62** (5,5 ml, 37,5 mmola), $Pd(PPh_3)_4$ (442 mg, 0,375 mmola), CuI (157 mg , 0,825 mmol) i Et_3N (62,5 ml). Produkt oczyściłam metodą chromatografii

kolumnowej (żel krzemionkowy, eter naftowy: octan etylu / 100:0 do 99:1) i otrzymałam go w postaci bezbarwnej cieczy (6,10 g, wydajność 95%).[1]H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.51 – 7.46 (m, 2H), 7.17 – 7.11 (m, 2H), 0.25 (s, 9H). [19]F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -57.8 (s).



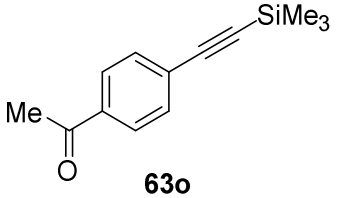
63m

[2–(3–Metoksyfenylo)etynylo]trimetylosilan (63m). Związek wytworzyłam w skali 5 mmoli z 3–bromoanizolu **58m** (636 ul, 5 mmol), trimetylosililoacetylenu **62** (1,1 ml, 7,5 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (88,4 mg, 0,075 mmol), CuI (31,4 mg, 0,165 mmol) i Et_3N (12,5 ml). Produkt oczyściłam metodą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, eter naftowy:octan etylu/19:1) i otrzymałam go w postaci żółtawej cieczy (1,01 g, wydajność 99%).[1]H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.23 – 7.17 (dd, *J* = 8.3, 8.3 Hz, 1H), 7.06 (dt, *J* = 7.6, 1.2 Hz, 1H), 6.99 (dd, *J* = 2.6, 1.4 Hz, 1H), 6.87 (ddd, *J* = 8.3, 2.7, 1.0 Hz, 1H), 3.80 (s, 3H), 0.25 (s, 9H).



63n

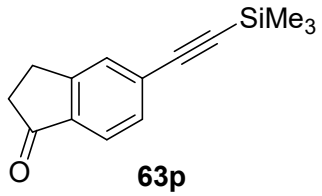
4–[2–(Trimetylosililo)etynylo]benzonitryl (63n). Związek otrzymałam w skali 4,75 mmol z 4–jodobenzonitrylu **58n** (1,09 g, 4,75 mmol), trimetylosililoacetylenu **62** (1,05 ml, 7,13 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (84 mg, 0,072 mmol), CuI (29,9 mg, 0,157 mmol) i Et_3N (12 ml). Produkt oczyściłam metodą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, eter naftowy: octan etylu / 19:1 do 18:2) i otrzymałam go w postaci żółtej substancji stałej (908 mg, wydajność 96%).[1]H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.61 – 7.57 (m, 2H), 7.55 – 7.51 (m, 2H), 0.26 (s, 9H).



63o

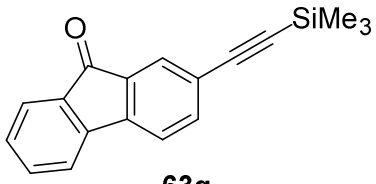
1–{4–[2–(Trimetylosililo)etynylo]fenylo}etan–1–on (63o). Związek otrzymałam w skali 10 mmol z 4–jodoacetofenonu **58o** (2,51 g, 10 mmol), trimetylosililoacetylenu **62** (2,19 ml, 15

mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (177 mg, 0,15 mmol), CuI (62,8 mg, 0,55 mmol) i Et_3N (25 ml). Produkt oczyściłam metodą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, eter naftowy:octan etylu/19:1) i otrzymałam go w postaci żółtej substancji stałej (2,04 g, wydajność 94%).^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.91 – 7.86 (m, 2H), 7.56 – 7.52 (m, 2H), 2.59 (s, 3H), 0.26 (s, 9H).



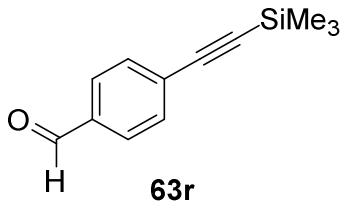
63p

6–[2–(Trimetylosilylo)etynylo]–2,3–dihydro–1*H*-inden–1–on (63p). Związek otrzymałam w skali 8 mmol z 5–bromo–1–indanonu **58p** (1,74 g, 8 mmol), trimetylosililoacetylenu **62** (1,76 ml, 12 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (142 mg, 0,12 mmol), CuI (50,3 mg, 0,26 mmol) i Et_3N (20 ml). Produkt oczyściłam metodą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, eter naftowy:octan etylu/19:1 do 18:2) i otrzymałam go w postaci bezbarwnej substancji stałej (1,25 g, wydajność 68%).^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ: 7.70 (d, 1H, *J* = 8.2), 7.58 (s, 1H), 7.45 (dd, 1H, *J* = 8.1, 0.7), 3.14–3.10 (m, 2H), 2.73–2.68 (m, 2H), 0.27 (s, 9H).



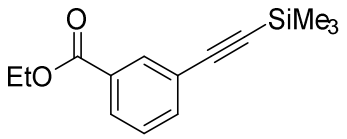
63q

2–[2–(Trimetylosilylo)ethnylo]–9*H*–fluoren–9–on (63q). Związek otrzymałam w skali 8 mmol z 2–bromo–9–fluorenonu **58q** (2,18 g, 8 mmol), trimetylosililoacetylenu **62** (1,76 ml, 12 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (142 mg, 0,12 mmol), CuI (50,3 mg, 0,26 mmol) i Et_3N (20 ml). Produkt oczyściłam metodą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, eter naftowy:octan etylu/19:1 do 18:2) i otrzymałam go w postaci pomarańczowej substancji stałej (1,22 g, wydajność 55%).^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.73 (dd, *J* = 1.5, 0.6 Hz, 1H), 7.66 (dt, *J* = 7.4, 0.9 Hz, 1H), 7.59 – 7.56 (m, 1H), 7.53 – 7.49 (m, 2H), 7.46 (dd, *J* = 7.7, 0.6 Hz, 1H), 7.33 – 7.28 (m, 2H), 0.26 (s, 9H).



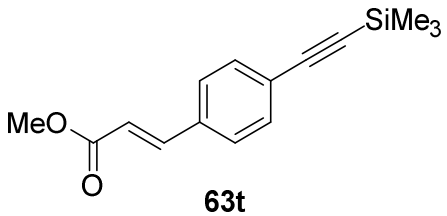
63r

4–[2–(Trimetylosililo)etynylo]fenylometanal (63r). Związek otrzymałam w skali 10 mmol z 4–bromobenzaldehydu **58r** (2,32 g, 10 mmol), trimetylosililoacetylenu **62** (2,94 ml, 20 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (295 mg, 0,25 mmol), CuI (47,6 mg, 0,25 mmol) i Et_3N (20 ml). Produkt oczyściłam metodą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, eter naftowy:octan etylu/19:1) i otrzymałam go w postaci bezbarwnej substancji stałej (1,58 g, wydajność 78%).^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.00 (s, 1H), 7.83 – 7.79 (m, 2H), 7.63 – 7.57 (m, 2H), 0.27 (s, *J* = 0.5 Hz, 9H).



63s

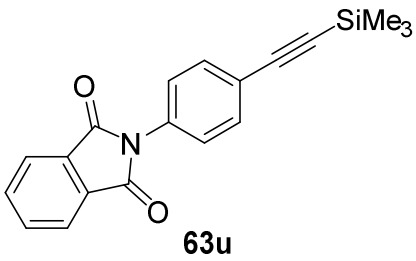
3–[2–(Trimetylosililo)etynylo]benzoesan etylu (63s). Związek otrzymałam w skali 8 mmoli z 3–jodobenzoesanu etylu **58s** (137 ul, 8 mmoli), trimetylosililoacetylenu **62** (1,76 ml, 12 mmoli), $Pd(PPh_3)_4$ (142 mg, 0,12 mmola), CuI (50,3 mg, 0,264 mmola)) i Et_3N (20 ml). Produkt oczyściłam metodą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, eter naftowy:octan etylu/19:1) i otrzymałam go w postaci żółtawej cieczy (1,94 g, wydajność 98%).^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.13 (td, *J* = 1.7, 0.6 Hz, 1H), 7.98 (ddd, *J* = 7.9, 1.7, 1.3 Hz, 1H), 7.65 – 7.61 (m, 1H), 7.38 (td, *J* = 7.8, 0.5 Hz, 1H), 4.38 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.40 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 0.26 (s, 9H).



63t

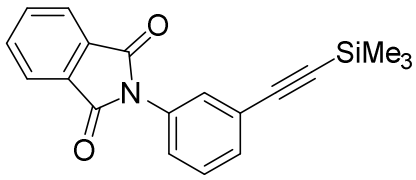
3–{4–[2–(trimetylosililo)etynylo]fenylo}prop–2–enian metylu (63t). Związek otrzymałam w skali 10 mmoli z 3–(3–bromofenylo)prop–2–enianu metylu **58t** (24,1 mg, 10 mmoli), trimetylosililoacetylenu **62** (2,94 ml, 20 mmoli), $PdCl_2$ (179 mg, 0,25 mmola), CuI (47,6 mg,

0,25 mmola)) i Et_3N (20 ml). Produkt oczyściłam metodą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, eter naftowy:octan etylu/ 9:1 do 18:2) i otrzymałam go w postaci brązowawej substancji stałej (2,14 g, wydajność 83%).^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.65 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 7.49 – 7.43 (m, 4H), 6.43 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 3.81 (s, 3H), 0.25 (s, 9H).



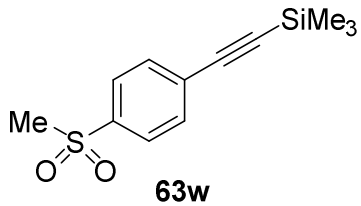
63u

2–{4–[2–(Trimetylosililo)etynylo]fenylo}–2,3–dihydro–1*H*–izoindolo–1,3–dion (63u). Związek otrzymałam w skali 6 mmoli z *N*–(4–bromofenylo)ftalimidu **58u** (1,81 g, 6 mmoli), trimetylosililoacetylenu **62** (2,20 ml, 15 mmola), $Pd(PPh_3)_4$ (21,5 mg, 0,120 mmola), CuI (45,7 mg, 0,24 mmol) i Et_3N (20 ml) i CH_2Cl_2 (10 ml). Produkt oczyściłam metodą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, eter naftowy:octan etylu/9:1 do 8:2) i otrzymałam go jako bezbarwne ciało stałe (0,75 g, wydajność 39%).^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.97 – 7.94 (m, 2H), 7.83 – 7.77 (m, 2H), 7.61 – 7.56 (m, 2H), 7.45 – 7.41 (m, 2H), 0.26 (s, 9H).



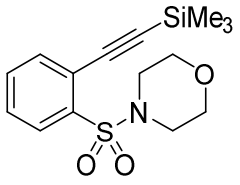
63v

2–{3–[2–(Trimetylosililo)etynylo]fenylo}–2,3–dihydro–1*H*-izoindolo–1,3–dion (63v). Związek otrzymałam w skali 9,22 mmoli z *N*–(3–bromofenylo)ftalimidu **58v** (2,79 g, 9,22 mmola), trimetylosililoacetylenu **62** (2,03 ml, 13,8 mmola), $Pd(PPh_3)_4$ (163 mg, 0,138 mmola), CuI (57,9 mg, 0,304 mmol) i Et_3N (23 ml) i CH_2Cl_2 (23 ml). Produkt oczyściłam metodą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, eter naftowy:octan etylu/9:1 do 8:2) i otrzymałam go jako bezbarwne ciało stałe (2,33 g, wydajność 79%).^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.99 – 7.93 (m, 2H), 7.83 – 7.78 (m, 2H), 7.59 – 7.56 (m, 1H), 7.51 – 7.47 (m, 1H), 7.46 – 7.39 (m, 2H), 0.25 (s, 9H).



63w

[2–(4–Metylosulfonylofenylo)etynylo]trimetylosilan (63w). Związek otrzymałam w 5,79 mmol skali z 4–bromometylosulfonylobenzenu **58w**(1,36 g, 5,79 mmol), trimetylosililoacetylenu **62** (1,27 ml, 8,69 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (102 mg, 0,087 mmol), CuI (36,4 mg, 0,191 mmol) i Et_3N (14,5 ml). Produkt oczyściłam metodą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, eter naftowy:octan etylu/9:1 do 6:4) i otrzymałam go w postaci bezbarwnej substancji stałej (1,41 g, wydajność 96%). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.89 – 7.86 (m, 2H), 7.65 – 7.61 (m, 2H), 3.05 (s, 3H), 0.27 (s, 9H).

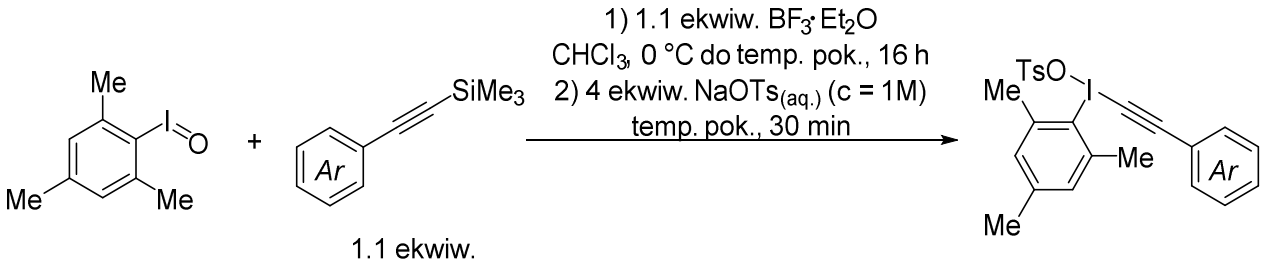


63x

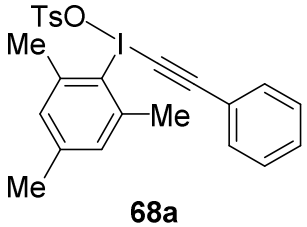
4–{2–[2–(Trimetylosililo)etynylo]benzenosulfonylo}morfolina (63x). Związek otrzymałam w 4,75 mmol skali z 4–(2–bromobenzenosulfonylo)morfoliny **58x** (1,45 g, 4,75 mmol), trimetylosililoacetylenu **62** (1,05 ml, 7,13 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (84 mg, 0,072 mmol), CuI (29,9 mg, 0,157 mmol) i Et3N (12 ml). Produkt oczyściłam metodą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, eter naftowy) i otrzymałam go w postaci żółtej substancji stałej (1,34 g, wydajność 87%).^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.94 – 7.90 (m, 1H), 7.69 – 7.65 (m, 1H), 7.51 (td, *J* = 7.6, 1.4 Hz, 1H), 7.47 – 7.41 (m, 1H), 3.74 – 3.69 (m, 4H), 3.26 – 3.22 (m, 4H), 0.26 (s, 9H).

6.3. Synteza soli alkinylomezytylojodoniowych

Wszystkie sole alkinylomezytylojodoniowe zsyntezowałam zgodnie z podaną niżej procedurą:



Do kolby okrągłodennej dodano 2,4,6-trimetylojodozylobenzen (1,0 ekwiw.) i odpowiedni (trimetylosililo)etynyloaren (1,1 ekwiw.), w przypadku ciała stałego, następnie kolbę zamknęłam gumowym korkiem, za pomocą pompy próżniowej opróżniłam ją z powietrza, a następnie wypełniłam azotem. Pod atmosferą azotu, za pomocą strzykawki dodałam $CHCl_3$ (2 ml/mmol substratu, o końcowym stężeniu 0,5 M) (na tym etapie, gdy (trimetylosililo)etynyloaren był cieczą, dodałam go za pomocą strzykawki) i otrzymaną mieszaninę ochłodziłam do 0 ° C w łaźni lód/woda. Następnie do mieszaniny przez strzykawkę wkropliłam eterat trifluorku boru (1,1 ekwiw.) i po zakończeniu dodawania usunęłam łaźnię chłodzącą i mieszaninę reakcyjną mieszałam w temperaturze pokojowej przez 16 godzin. Wodny roztwór tosylanu sodu (4 ekwiw., 1 M roztwór) dodałam strzykawką i otrzymaną mieszaninę dwufazową mieszałam energicznie w temperaturze pokojowej przez kolejne 30 minut. Następnie mieszaninę reakcyjną przeniosłam do rozdzielacza, fazę organiczną oddzieliłam i fazę wodną ekstrahowałam 2 razy CH_2Cl_2 (1 ml / mmol substratu). Fazy organiczne połączyłam, wysuszyłam nad bezwodnym $MgSO_4$, przesączyłam i zatężyłam. Do otrzymanej surowej mieszaniny dodałam Et_2O (2 ml / mmol substratu) w celu wytrącenia soli jodoniowej[iv] i umieściłam kolbę w 4 °C na 1 godzinę. Po tym czasie wytrącone ciało stałe odsączyłam, przemyłam kilka razy Et_2O (0,5 ml / mmol substratu do każdego przemywania), zebrałam i wysuszyłam pod wysoką próżnią.

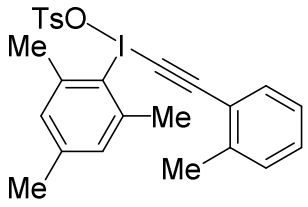


68a

***p*–Toluenosulfonian(2–fenyloetynylo)(2,4,6–trimetylofenylo)jodoniowy (68a)**. Związek otrzymałam w 15 mmol skali z jodozylomezytylenu **67** (3,93 g, 15 mmoli), trimetylo(2–

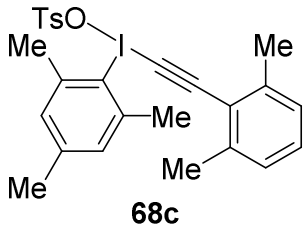
[iv] Czasami w celu lepszego wytrącenia soli rozpuściłam w minimalnej ilości CH_2Cl_2 (około 1-2 ml), a następnie dodałam jedną porcję Et_2O.

fenyloetynylo)silan **63a** (2,88 g, 16,5 mmola), eteratu trifluorku boru (2,06 ml, 16,5 mmola) w 30 ml $CHCl_3$ i następnie w 60 ml 4M wodnego roztworu *p*–toluenosulfonianu sodu (11,7 g, 60 mmoli). Produkt wytrąciłam z 30 ml Et_2O i po wysuszeniu pod wysoką próżnią otrzymałam go w postaci bezbarwnej substancji stałej (4,15 g, wydajność 53%).^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.53 – 7.49 (m, 2H), 7.43 – 7.38 (m, 3H), 7.36 – 7.31 (m, 2H), 7.08 – 7.04 (m, 2H), 7.03 (s, 2H), 2.73 (s, 6H), 2.33 (s, *J* = 1.3 Hz, 3H), 2.32 (s, 3H).



68b

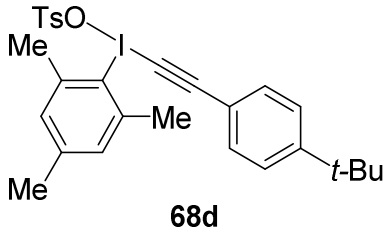
***p*–Toluenosulfonian[2–(2–metylofenylo)etynylo](2,4,6-trimetylofenylo)jodoniowy (68b).** Związek otrzymałam w skali 2,29 mmola z jodozylomezytylenu **67** (600 mg, 2,29 mmola), [2–(2–metylofenylo)etynylo]trimetylosilanu **63b** (474 mg, 2,52 mmola), eteratu trifluorku boru (314 µl, 2,52 mmola) w 4,6 ml $CHCl_3$ i następnie w 9,16 ml 4M wodnego roztworu *p*–toluenosulfonianu sodu (1,9 g, 9,16 mmola). Produkt wytrąciłam z 6 ml Et_2O i po wysuszeniu pod wysoką próżnią otrzymano go w postaci bezbarwnej substancji stałej (597 mg, wydajność 49%).^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.52 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.35 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.29 (td, *J* = 7.6, 1.2 Hz, 1H), 7.20 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.14 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.06 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.03 (s, 2H), 2.74 (s, 6H), 2.33 (s, 3H), 2.32 (s, 3H).



68c

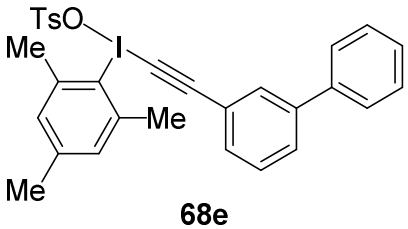
***p*–Toluenosulfonian [2–(2,6–dimetylofenylo)etynylo](2,4,6–trimetylofenylo)jodoniowy (68c).** Związek otrzymałam w skali 3,1 mmola z jodozylomezytylenu **67** (810 mg, 3,1 mmola), [2–(2,6–dimetylofenylo)etynylo]trimetylosilanu **63c** (688 mg, 3,41 mmola), eteratu trifluorku boru (424 µl, 3,41 mmola) w 6,2 ml $CHCl_3$ i następnie w 12,4 ml 4M wodnego roztworu *p*-toluenosulfonianu sodu (2,4 g, 12,4 mmola). Produkt wytrąciłam z 6 ml Et_2O i po wysuszeniu pod wysoką próżnią otrzymałam go w postaci żółtawej substancji stałej (905 mg,

wydajność 54%). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.55 – 7.50 (m, 2H), 7.19 – 7.13 (m, 1H), 7.06 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.03 (s, 2H), 7.02 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 2.75 (s, 6H), 2.33 (s, 6H), 2.30 (s, 6H).



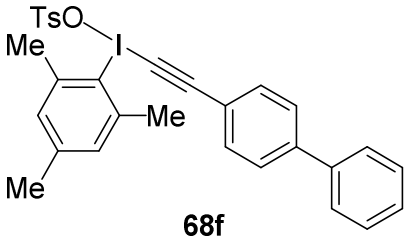
68d

***p*–Toluenosulfonian [2–(4–*tert*–butylofenylo)etynylo](2,4,6–trimetylofenylo)jodoniowy (68d)**. Związek otrzymałam w skali 2 mmol z jodozylomezytylenu **67** (524 mg, 2 mmol), [2–(4–*tert*–butylofenylo)etynylo]trimetylosilanu **63d** (507 mg, 2,2 mmol), eteratu trifluorku boru (274 µl, 2,2 mmol) w 4 ml $CHCl_3$ i następnie w 8 ml 4M wodnego roztworu *p*–toluenosulfonianu sodu (1,64 g, 8 mmoli). Produkt wytrąciłam z 4 ml Et_2O i po wysuszeniu pod wysoką próżnią otrzymałam go w postaci bezbarwnej substancji stałej (556 mg, wydajność 48%).^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.53 – 7.49 (m, 2H), 7.35 (s, 4H), 7.08 – 7.04 (m, 2H), 7.02 (s, 2H), 2.73 (s, 6H), 2.33 (s, 6H), 1.28 (s, 9H).



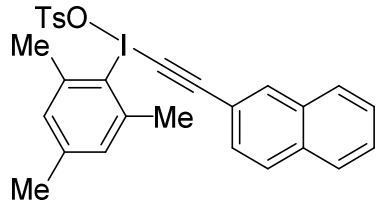
68e

***p*–Toluenosulfonian (2–{[1,1'–bifenylo]–3–ylo}etynylo)(2,4,6–trimetylofenylo)jodoniowy (68e)**. Związek otrzymałam w skali 4 mmol z jodozylomezytylenu **67** (1,05 g, 4 mmol), 2–{[1,1'–bifenylo]–3–ylo}etynylo)trimetylosilanu **63e** (1,10 g, 4,4 mmol), eteratu trifluorku boru (549 µl, 4,4 mmol) w 8 ml $CHCl_3$ i następnie w 16 ml 4M wodnego roztworu *p*–toluenosulfonianu sodu (3,11 g, 16 mmol). Produkt wytrąciłam z 8 ml Et_2O i po wysuszeniu pod wysoką próżnią otrzymałam go w postaci brązowawego ciała stałego (1,20 g, wydajność 51%).^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.63 – 7.59 (m, 2H), 7.54 – 7.49 (m, 4H), 7.46 – 7.35 (m, 5H), 7.04 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.03 (s, 2H), 2.74 (s, 6H), 2.33 (s, 3H), 2.31 (s, 3H).



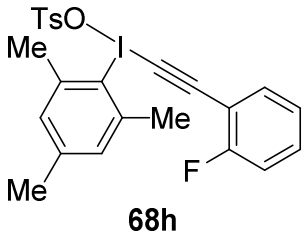
68f

***p*–Toluenosulfonian (2–{[1,1'–bifenylo]–4–ylo}etynylo)(2,4,6-trimetylofenylo)jodoniowy (68f)**. Związek otrzymałam w skali 4 mmol z jodozylomezytylenu **67** (1,05 g, 4 mmol), (2–{[1,1'–bifenylo]–4–ylo}etynylo)trimetylosilanu **63f** (1,10 g, 4,4 mmol), eteratu trifluorku boru (549 µl, 4,4 mmol) w 8 ml $CHCl_3$ i następnie w 16 ml 4M wodnego roztworu *p*-toluenosulfonianu sodu (3,11 g, 16 mmol). Produkt wytrąciłam z 8 ml Et_2O i po wysuszeniu pod wysoką próżnią otrzymałam go w postaci brązowawego ciała stałego (1,51 g, wydajność 64%).^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.64 – 7.50 (m, 6H), 7.50 – 7.42 (m, 4H), 7.38 (dd, *J* = 8.2, 6.2 Hz, 1H), 7.07 (s, *J* = 5.7 Hz, 2H), 7.04 (s, 2H), 2.75 (s, 6H), 2.34 (s, 3H), 2.32 (s, 3H).



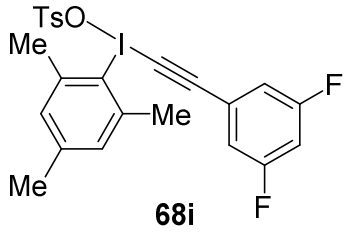
68g

***p*–Toluenosulfonian [2–(naftalen–2–ylo)etynylo](2,4,6–trimetylofenylo)jodoniowy (68g)**. Związek otrzymałam w skali 4 mmoli z jodozylomezytylenu **67** (1,05 g, 4 mmole), trimetylo[2–(naftalen–2–ylo)etynylo]silanu **63g** (987 mg, 4,4 mmola), eteratu trifluorku boru (549 µl, 4,4 mmola) w 8 ml $CHCl_3$ i następnie w 16 ml 4M wodnego roztworu *p*–toluenosulfonianu sodu (3,11 g, 16 mmoli). Produkt wytrąciłam z 8 ml Et_2O i po wysuszeniu pod wysoką próżnią otrzymałam go w postaci brązowej substancji stałej (764 mg, wydajność 34%).^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.96 (d, *J* = 0.9 Hz, 1H), 7.85 – 7.75 (m, 3H), 7.58 – 7.50 (m, 4H), 7.40 (dd, *J* = 8.5, 1.6 Hz, 1H), 7.06 (dd, *J* = 10.1, 0.5 Hz, 2H), 7.05 (s, 2H), 2.76 (s, 6H), 2.34 (s, 3H), 2.32 (s, 3H).



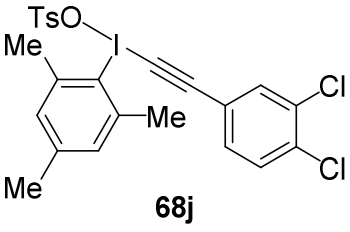
68h

***p*–Toluenosulfonian [2–(2–fluorofenylo)etynylo](2,4,6–trimetylofenylo)jodoniowy (68h)**. Związek otrzymałam w skali 2 mmoli z jodozylomezytylenu **67** (524 mg, 2 mmole), [2–(2–fluorofenylo)etynylo]trimetylosilanu **63h** (424 mg, 2,2 mmola), eteratu trifluorku boru (274 µl, 2,2 mmola) w 4 ml $CHCl_3$ i następnie w 8 ml 4M wodnego roztworu *p*–toluenosulfonianu sodu (1,64 g, 8 mmoli). Produkt wytrąciłam z 8 ml Et_2O i po wysuszeniu pod wysoką próżnią otrzymałam go w postaci bezbarwnej substancji stałej (535 mg, wydajność 50%).^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.53 – 7.48 (m, 2H), 7.42 – 7.35 (m, 2H), 7.10 (ddd, *J* = 9.3, 8.0, 0.6 Hz, 2H), 7.05 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.02 (s, 2H), 2.73 (s, 6H), 2.32 (s, 6H).^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -107.7 – -107.8 (m).



68i

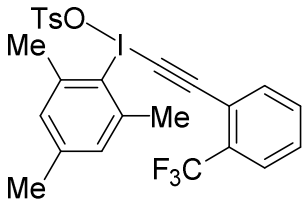
***p*–Toluenosulfonian [2–(3,5–difluorofenylo)etynylo](2,4,6–trimetylofenylo)jodoniowy (68i)**. Związek otrzymałam w skali 4 mmoli z jodozylomezytylenu **67** (1,05 g, 4 mmole), [2–(3,5–difluorofenylo)etynylo]trimetylosilanu **63i** (925 mg, 4,4 mmola), eteratu trifluorku boru (549 µl, 4,4 mmola) w 8 ml $CHCl_3$ i następnie w 16 ml 4M wodnego roztworu *p*–toluenosulfonianu sodu (3,11 g, 16 mmoli). Produkt wytrąciłam z 8 ml Et_2O i po wysuszeniu pod wysoką próżnią otrzymałam go w postaci bezbarwnej substancji stałej (1,49 g, wydajność 67%).^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.52 – 7.47 (m, 2H), 7.04 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.02 (s, 2H), 6.91 – 6.81 (m, 3H), 2.70 (s, 6H), 2.33 (s, 3H), 2.32 (s, 3H). ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -108.1 – -108.2 (m).



68j

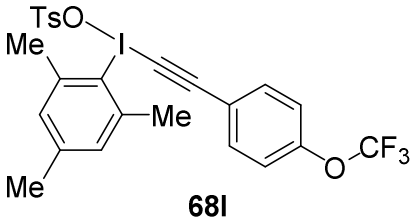
***p*–Toluenosulfonian [2–(3,4–dichlorofenylo)etynylo](2,4,6–trimetylofenylo)jodoniowy (68j).**Związek otrzymałam w skali 2 mmoli z jodozylomezytylenu **67** (524 mg, 2 mmole), [2–(3,4–dichlorofenylo)etynylo]trimetylosilanu **63j** (535 mg, 2,2 mmola), eteratu trifluorku boru (274 µl, 2,2 mmola) w 4 ml $CHCl_3$ i następnie w 8 ml 4M wodnego roztworu *p*–

toluenosulfonianu sodu (1,64 g, 8 mmoli). Produkt wytrąciłam z 4 ml Et_2O i po wysuszeniu pod wysoką próżnią otrzymałam go w postaci bezbarwnej substancji stałej (605 mg, wydajność 52%).^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.50 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.47 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 7.41 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.23 (dd, *J* = 8.3, 1.9 Hz, 1H), 7.06 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.04 (s, 2H), 2.71 (s, 6H), 2.34 (s, 3H), 2.33 (s, 3H).



68k

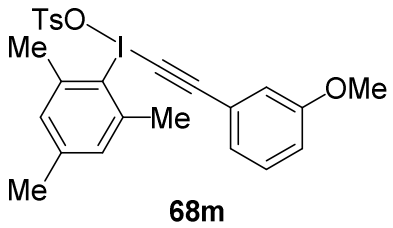
***p*–Toluenosulfonian {2–[2–(trifluorometylo)fenylo]etynylo}(2,4,6–trimetylofenylo)jodoniowy (68k)**. Związek otrzymałam w skali 2 mmol z jodozylomezytylenu **67** (524 mg, 2 mmol), trimetylo({2–[2–(trifluorometylo)fenylo]etynylo})silanu **63k** (533 mg, 2,2 mmol), eteratu trifluorku boru (274 µl , 2,2 mmol) w 4 ml $CHCl_3$ i następnie w 8 ml 4M wodnego roztworu *p*–toluenosulfonianu sodu (1,64 g, 8 mmol). Produkt wytrąciłam z 4 ml Et_2O i po wysuszeniu pod wysoką próżnią otrzymałam go w postaci żółtawej substancji stałej (589 mg, wydajność 50%).^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.66 – 7.63 (m, 1H), 7.59 – 7.50 (m, 3H), 7.48 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.05 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.03 (s, 2H), 2.72 (s, 6H), 2.33 (s, 3H), 2.32 (s, 3H). ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -62.2 (s).



68l

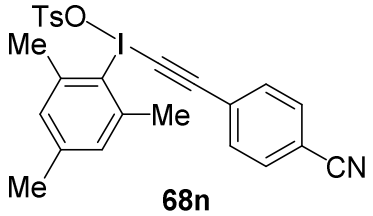
***p*–Toluenosulfonian {2–[4–(trifluorometoksy)fenylo]etynylo}(2,4,6–trimetylofenylo)jodoniowy (68l)**. Związek otrzymałam w skali 24 mmol z jodozylomezytylenu **67** (6,29 g, 24 mmol), trimetylo({2–[4–(trifluorometoksy)fenylo]etynylo})silanu **63l** (6,82 g, 26,4 mmol), eterat trifluorku boru (3,29 ml , 26,4 mmol) w 48 ml $CHCl_3$ i następnie w 96 ml 4M wodnego roztworu *p*–toluenosulfonianu sodu (18,6 g, 96 mmol). Produkt wytrąciłam z 50 ml Et_2O i po wysuszeniu pod wysoką próżnią otrzymałam go w postaci bezbarwnej substancji stałej (6,19 g, wydajność 43%).^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.52 – 7.47 (m, 2H), 7.45 – 7.40 (m, 2H),

7.18 – 7.14 (m, 2H), 7.06 – 7.02 (m, 2H), 7.02 (s, *J* = 5.6 Hz, 2H), 2.71 (s, 6H), 2.32 (s, 3H), 2.32 (s, 3H). ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -57.8 (s).



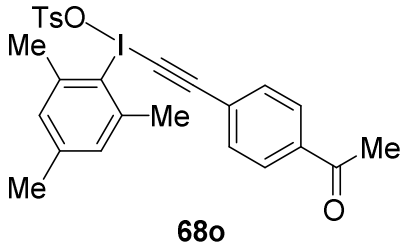
68m

***p*–Toluenosulfonian [2–(3–metoksyfenylo)etynylo](2,4,6–trimetylofenylo)jodoniowy (68m).** Związek otrzymałam w skali 11,1 mmola z jodozylomezytylenu **67** (2,91 g, 11,1 mmola), [2–(3–metoksyfenylo)etynylo]trimetylosilanu **63m** (2,50 g, 12,2 mmola), eteratu trifluorku boru (1,52 ml, 12,2 mmola) w 22 ml $CHCl_3$ i następnie w 44 ml 4M wodnego roztworu *p*–toluenosulfonianu sodu (8,62 g, 44,4 mmol). Produkt wytrąciłam z 22 ml Et_2O i po wysuszeniu pod wysoką próżnią otrzymałam go w postaci czerwonawego ciała stałego (1,85 g, wydajność 30%).^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.53 – 7.48 (m, 1H), 7.26 – 7.21 (m, 1H), 7.05 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.03 (s, 2H), 6.99 (dt, *J* = 7.6, 1.1 Hz, 1H), 6.95 (ddd, *J* = 8.4, 2.6, 0.9 Hz, 1H), 6.91 (dd, *J* = 2.5, 1.4 Hz, 1H), 3.78 (s, 3H), 2.73 (s, 6H), 2.33 (s, 3H), 2.32 (s, 3H).



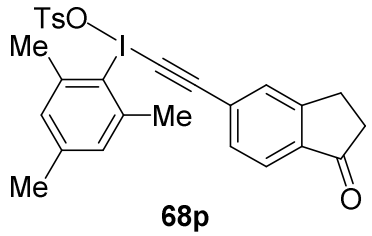
68n

***p*–Toluenosulfonian [2–(4–cyjanofenylo)etynylo](2,4,6–trimetylofenylo)jodoniowy (68n).** Związek otrzymałam w skali 2 mmol z jodozylomezytylenu **67** (524 mg, 2 mmol), 4–[2–(trimetylosililo)etynylo]benzonitrylu **63n** (439 mg, 2,2 mmol), eteratu trifluorku boru (274 µl, 2,2 mmol) w 4 ml $CHCl_3$ i następnie w 8 ml 4M wodnego roztworu *p*–toluenosulfonianu sodu (1,64 g, 8 mmoli). Produkt wytrąciłam z 4 ml Et_2O i po wysuszeniu pod wysoką próżnią otrzymałam go w postaci żółtawej substancji stałej (414 mg, wydajność 38%).^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.62 – 7.58 (m, 2H), 7.50 – 7.45 (m, 4H), 7.04 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.03 (s, 2H), 2.70 (s, 6H), 2.33 (s, 3H), 2.32 (s, 3H).



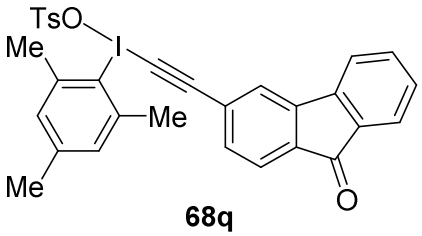
68o

***p*–Toluenosulfonian [2–(4–acetylofenylo)etynylo](2,4,6–trimetylofenylo)jodoniowy (68o)**. Związek otrzymałam w skali 4 mmol z jodozylomezytylenu **67**(1,05 mg, 4 mmol), 1–{4–[2–(trimetylosililo)etynylo]fenylo}etan–1–onu **63o** (952 mg, 4,4 mmol), eteratu trifluorku boru (549 µl, 4,4 mmol) w 8 ml $CHCl_3$ i następnie w 16 ml 4M wodnego roztworu *p*–toluenosulfonianu sodu (3,27 g, 16 mmol). Produkt wytrąciłam z 8 ml Et_2O i po wysuszeniu pod wysoką próżnią otrzymałam go w postaci pomarańczowej substancji stałej (921 mg, wydajność 41%).^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.93 – 7.88 (m, 2H), 7.53 – 7.46 (m, 4H), 7.05 (d, *J* = 10.5 Hz, 2H), 7.04 (s, 2H), 2.73 (s, 6H), 2.59 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 2.33 (s, 3H).



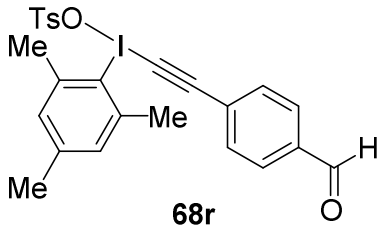
68p

***p*–Toluenosulfonian [2–(1–okso–2,3–dihydro–1*H*-inden–5–ylo)etynylo](2,4,6–trimetylo-fenylo)jodoniowy (68p).** Związek otrzymałam w skali 4 mmol z jodozylomezytylenu **67** (1,05g, 4 mmol), 6-[2-(trimetylosilylo)etynylo]-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-onu **63p** (1,01 g, 4,4 mmol), eteratu trifluorku boru (549 µl, 4,4 mmol) w 8 ml $CHCl_3$ i następnie w 16 ml 4M wodnego roztworu *p*-toluenosulfonianu sodu (3,11 g, 16 mmol). Produkt wytrąciłam z 8 ml Et_2O i po wysuszeniu pod wysoką próżnią otrzymałam go w postaci brązowawej substancji stałej (483 mg, wydajność 21%).^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.69 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.52 (s, 1H), 7.48 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.36 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.02 (s, 2H), 3.13 – 3.08 (m, 2H), 2.73 (s, *J* = 2.3 Hz, 6H), 2.71 – 2.66 (m, 2H), 2.34 (s, *J* = 8.9 Hz, 3H), 2.30 (s, 3H).



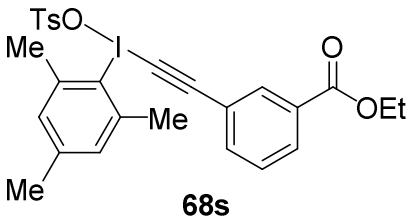
68q

***p*–Toluenosulfonian [2–(9–okso–9*H*-fluoren–3–ylo)etynylo](2,4,6–trymetylofenylo)jodoniowy (68q).** Związek otrzymałam w skali 4 mmol z jodozylomezytylenu **67** (1,05g, 4 mmol), 2–[2–(trimetylosilylo)ethnylo]–9*H*–fluoren–9–onu **63q** (1,22 g, 4,4 mmol), eteratu trifluorku boru (549 µl, 4,4 mmol) w 8 ml $CHCl_3$ i następnie w 16 ml 4M wodnego roztworu *p*–toluenosulfonianu sodu (3,11 g, 16 mmol). Produkt wytrąciłam z 8 ml Et_2O i po wysuszeniu pod wysoką próżnią otrzymałam go w postaci pomarańczowej substancji stałej (1,11 g, wydajność 45%).^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.68 (dt, *J* = 7.4, 0.9 Hz, 1H), 7.61 (dd, *J* = 1.4, 0.6 Hz, 1H), 7.56 – 7.48 (m, 5H), 7.35 (ddd, *J* = 7.4, 5.8, 2.7 Hz, 2H), 7.07 – 7.04 (m, 2H), 7.04 (s, 2H), 2.73 (s, 6H), 2.33 (s, 3H), 2.32 (s, 3H).



68r

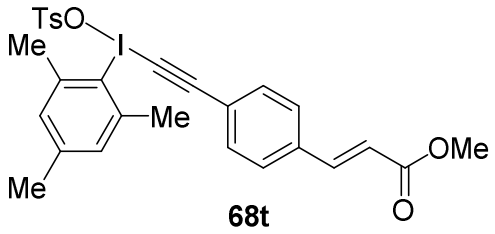
***p*–Toluenosulfonian [2–(4–formylofenylo)etynylo](2,4,6–trimetylofenylo)jodoniowy (68r)**. Związek otrzymałam w skali 4 mmol z jodozylomezytylenu **67**(1,05 g, 4 mmol), 4–[2–(trimetylosililo)etynylo]fenylometanalu **63r** (890 mg, 4,4 mmol), eteratu trifluorku boru (549 µl, 4,4 mmol) w 8 ml $CHCl_3$ i następnie w 16 ml 4M wodnego roztworu *p*–toluenosulfonianu sodu (3,27 g, 16 mmol). Produkt wytrąciłam z 8 ml Et_2O i po wysuszeniu pod wysoką próżnią otrzymałam go w postaci żółtawej substancji stałej (648 mg, wydajność 30%).^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.00 (s, 1H), 7.82 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.53 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.48 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.03 (d, *J* = 6.3 Hz, 4H), 2.72 (s, 6H), 2.33 (s, 3H), 2.31 (s, 3H).



68s

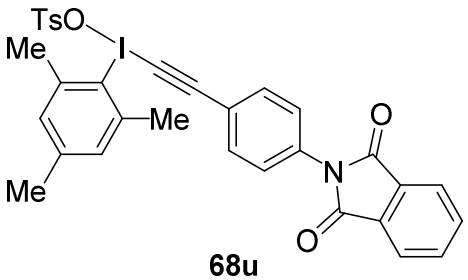
***p*–Toluenosulfonian {2–[3–(etoksykarbonylo)fenylo]etynylo}(2,4,6–trimetylofenylo)jodoniowy (68s)**. Związek otrzymałam w skali 4 mmol z jodozylomezytylenu **67** (1,05 g, 4 mmol), 3–[2–(trimetylosililo)etynylo]benzoesanu etylu **63s** (1,08 g, 4,4 mmol), eteratu trifluorku boru (549 µl, 4,4 mmol) w 8 ml $CHCl_3$ i następnie w 16 ml 4M wodnego roztworu

p–toluenosulfonianu sodu (3,27 g, 16 mmoli). Produkt wytrąciłam z 8 ml Et2O i po wysuszeniu pod wysoką próżnią otrzymałam go w postaci bezbarwnej substancji stałej (1,27 g, wydajność 54%).[1]H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.08 – 8.04 (m, 2H), 7.58 (dt, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 1H), 7.53 – 7.49 (m, 2H), 7.45 – 7.40 (m, 1H), 7.06 (dd, *J* = 8.4, 0.5 Hz, 2H), 7.04 (s, 2H), 4.38 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 2.73 (s, 6H), 2.34 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 1.39 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H).



68t

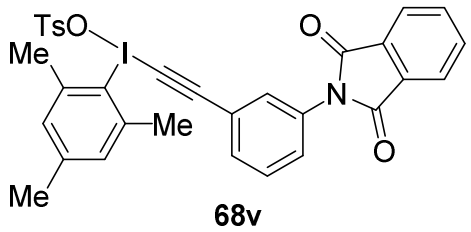
***p*–Toluenosulfonian(2–{4–[(1*E*)–3–metoksy–3–oksoprop–1-en-1-ylo]fenylo}etynylo)-(2,4,6–trimetylofenylo)jodoniowy (68t)**. Związek otrzymałam w skali 4 mmol z jodozylomezytylenu **67** (1,05 g, 4 mmol), 3–{4–[2–(trimetylosililo)etynylo]fenylo}prop–2–enianu metylu **63t** (1,14 g, 4,4 mmol), eteratu trifluorku boru (549 µl, 4,4 mmol) w 8 ml $CHCl_3$ i następnie w 16 ml 4M wodnego roztworu *p*–toluenosulfonianu sodu (3,27 g, 16 mmoli). Produkt wytrąciłam z 8 ml Et_2O i po wysuszeniu pod wysoką próżnią otrzymałam go w postaci czerwonawej substancji stałej (509 mg, wydajność 21%).[1]H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.66 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 7.56 – 7.39 (m, 6H), 7.06 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.04 (s, 2H), 6.46 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 3.82 (s, 3H), 2.73 (s, 6H), 2.33 (s, 3H), 2.33 (s, 3H).



68u

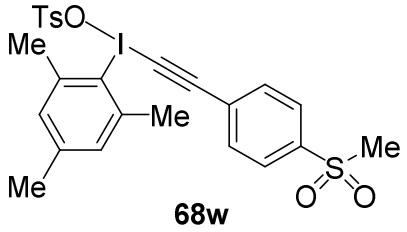
***p*–Toluenosulfonian {2–[4–(1,3-diokso–2,3–dihydro–1H–izoindol–2–ylo)fenylo]etynylo}-(2,4,6–trimetylofenylo)jodoniowy (68u).** Związek otrzymałam wytworzyłam w skali 2,13 mmol z jodozylomezytylenu **67** (558 mg, 2,13 mmol), 2–{4–[2–(trimetylosililo)etynylo]fenylo}–2,3–dihydro–1*H*–izoindolo–1,3–dionu **63u** (748 mg, 2,34 mmol), eteratu trifluorku boru (292 µl, 2,34 mmol) w 4 ml $CHCl_3$ i następnie, w 8,5 ml 4M wodnego roztworu *p*–toluenosulfonianu sodu (1,75 g, 8,5 mmol). Produkt wytrąciłam z 4 ml

Et_2O i po wysuszeniu pod wysoką próżnią otrzymałam go w postaci brązowawej substancji stałej (569 mg, wydajność 40%).[1]H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.98 – 7.93 (m, 2H), 7.84 – 7.78 (m, 2H), 7.55 – 7.48 (m, 6H), 7.06 (dd, *J* = 8.4, 0.5 Hz, 2H), 7.04 (s, *J* = 0.5 Hz, 2H), 2.74 (s, 6H), 2.34 (s, 3H), 2.33 (s, 3H).



68v

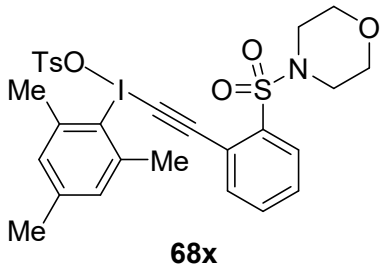
***p*–Toluenosulfonian {2–[3–(1,3–diokso–2,3–dihydro–1H-izoindol–2–ylo)fenylo]etynylo}-(2,4,6–trimetylofenylojodoniowy (68v).** Związek otrzymałam wytworzyłam w skali 6 mmol z jodozylomezytylenu **67** (1,57 g, 6 mmol), 2–{3–[2–(trimetylosililo)etynylo]fenylo}–2,3–dihydro–1*H*-izoindolo–1,3–dionu **63v** (2,11 g, 6,6 mmol), eteratu trifluorku boru (823 µl, 6,6 mmol) w 12 ml $CHCl_3$ i następnie, w 24 ml 4M wodnego roztworu *p*–toluenosulfonianu sodu (4,66 g, 24 mmol). Produkt wytrąciłam z 12 ml Et_2O i po wysuszeniu pod wysoką próżnią otrzymałam go w postaci żółtawej substancji stałej (1,35 g, wydajność 34%).[1]H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.99 – 7.93 (m, 2H), 7.84 – 7.78 (m, 2H), 7.55 – 7.41 (m, 6H), 7.06 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.04 (s, 2H), 2.73 (s, 6H), 2.33 (s, 3H), 2.33 (s, 3H).



68w

***p*–Toluenosulfonian [2–(4–metanosulfonylofenylo)etynylo](2,4,6–trimetylofenylo)jodoniowy (68w).** Związek otrzymałam w skali 2 mmol z jodozylomezytylenu **67** (524 mg, 2 mmol), [2–(4–metylosulfonylofenylo)etynylo]trimetylosilanu **63w** (555 mg, 2,2 mmol), eteratu trifluorku boru (274 µl, 2,2 mmol) w 4 ml $CHCl_3$ i następnie, w 8 ml 4M wodnego roztworu *p*–toluenosulfonianu sodu (1,64 g, 8 mmol). Produkt wytrąciłam z 4 ml Et_2O i po wysuszeniu pod wysoką próżnią otrzymałam go w postaci żółtawej substancji stałej (511 mg, wydajność 43%).[1]H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.91 – 7.87 (m, 2H), 7.58 – 7.55 (m, 2H),

7.46 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.07 – 7.02 (m, 4H), 3.03 (s, 3H), 2.72 (s, 6H), 2.34 (s, 3H), 2.33 (s, 3H).



68x

***p*–Toluenosulfonian {2–[2–(morfolino–4–sulfonylo)fenylo]etynylo}(2,4,6–trimetylofenylo)jodoniowy (68x).** Związek otrzymałam w 3,77 mmolowej skali z jodozylomezytylenu **67** (988 mg, 3,77 mmol), 4–{2–[2–(trimetylosililo)etynylo]benzenosulfonylo}morfoliny **63x**(1,34 g, 4,15 mmol), eteratu trifluorku boru (517 µl, 4,15 mmola) w 7,5 ml $CHCl_3$ i następnie w 15 ml 4M wodnego roztworu *p*–toluenosulfonianu sodu (3,08 g, 15,1 mmola). Produkt wytrąciłam z 12 ml Et_2O i po wysuszeniu pod wysoką próżnią otrzymałam go w postaci bezbarwnej substancji stałej (1,37 g, wydajność 54%).^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.85 – 7.82 (m, 1H), 7.67 – 7.63 (m, 1H), 7.57 – 7.51 (m, 2H), 7.50 – 7.46 (m, 2H), 7.04 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.01 (s, 2H), 3.49 – 3.45 (m, 4H), 2.75 (dd, J = 5.6, 3.8 Hz, 4H), 2.72 (s, 6H), 2.32 (s, 6H).

7. Literatura

[1] Williamson, A. *Philos. Mag*., **1850**, *37*, 350–356.

[2]Grignard, V. *Compt. Rend.,* **1900**, *130*, 1322.

[3]Fanta, P.E. *Synthesis,* **1974**, 9–21.

[4]Heck, R.F. *Org. React.,* **1982**, *27*, 345–390.

[5]Musher, J. I. *Angew. Chem. Int. Ed.,* **1969**, *8*, 54–68.

[6]Varvoglis, A. "The Organic Chemistry of Polycoordinated Iodine" **1992**, VCH Publishers Inc., New York.

[7]Zhdankin, V. V.; Stang, P. J. *Chem. Rev.,* **2008**, *108*, 5299–5358.

[8] Allen, A.E.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.,* **2011**, *133*, 4260–4263.

[9]Ochiai, M.; Kitagawa, Y.; Takayama, N.; Takaoka, Y.; Shiro, M. *J. Am. Chem. Soc.,* **1999**, *121*, 9233–9234.

[10]Olofsson, B.; Jalalian, N.; Ishikawa, E.; Silva, L. *Org. Lett.,* **2011**, *13*, 1552–1555.

[11]Thielges, S.; Bisseret, P.; Eustache, J. *Org. Lett.,* **2005**, *7*, 681–684.

[12]Skucas, E.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.,* **2012**, *134*, 9090–9093.

[13]Rajkiewicz, A. A.; Kałek, M. *Org. Lett.,* **2018**, *20*, 1906–1909.

[14]Surber, B. W.; Chen, Z.-C.; Roberts, K. A.; Anderson, A. G.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.,* **1987**, *109*, 228–235.

[15]Witulski, B.; Stengel, T. *Angew. Chem.,* **1998**, *110*, 495–498.

[16]Yu, C.; Kweon, J.; Ho, P.; Kang, S.; Lee, G. *Syn. Lett.,* **2005**, *17*, 2631–2634.

[17]Beringer, F. M.; Galton, S. A. *J. Org. Chem.,* **1965**, *30*, 1930–1934.

[18]Koser, G. F.; Rebrovic, L.; Wettach, R. H. *J. Org. Chem.,* **1981**, *46*, 4324–4326.

[19]Kitamura, T.; Stang, P. J. *J. Org. Chem.,* **1988**, *53*, 4105–4106.

[20]a) Merritt, E. A.; Olofsson, B. *Eur. J. Org. Chem.,* **2011**, *3690–3694*; b) Bouma, M. J.; Olofsson, B. *Chem.: Eur. J.,* **2012**, *18*, 14242–14245.

[21] Rajkiewicz, A. A.; Wojciechowska, N.; Kalek, M. *manuskrypt w przygotowaniu.*

[22]Sonogashira, K.; Tohda, Y.;Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.,* **1975**, *16*, 4467–4470.

[23]Yuan, Y.; Kamaraj, R.; Bruneau, C.; Labasque, T.; Roisnel, T.; Gramage-Doria, R.*Org. Lett.,* **2017**,*19*, 6404– 6407.

[24]Bheeter, C. B.; Jin, R.; Bera, J. K.; Dixneuf, P. H.; Doucet, H. *Adv. Synth. Catal.,* **2014**, *356*, 119−124.

[25]Musso, D. L.; Clarke, M. J.; Kelley, J. L.;Boswelld, G. E.; Chena G. *Org. Biomol. Chem.,* **2003**, *1*, 498−506.

[26]Merritt, E., A.; Carneiro, V., M.; Silva, L., F.; Olofsson, B. *J. Org. Chem.,* **2010**, *75*, 7416–7419.

[27] Li, K.; Weber, A. E.; Tseng, L.; Malcolmson, S. J. *Org. Lett.,* **2017**, *19,* 4239–4242.

[28] Kitamura, T.; Stang, P. J. *Org. Synth.,* **1992**, *70*, 215.

[29]McCammant, M. S.; Thompson, S.; Brooks, A. F.; Krska, S. W.; Scott, P. J. H.; Sanford, M. S. *Org. Lett.,* **2017**, *19*, 3939-3942.

[30]Yuan, Y.-C.; Kamaraj, R.; Bruneau, C.; Labasque, T.; Roisnel, T.; Gramage-Doria, R. *Org. Lett.,* **2017**, *19*, 6404-6407.

[31]Bheeter, C. B.; Jin, R.; Bera, J. K.; Dixneuf, P. H.; Doucet, H.*Adv. Synth. Catal.,* **2014**, *356*, 119-124.

[32]Hatial, I.; Mukherjee, R.; Senapati, K.; Basak, A. *Tetrahedron Lett.,* **2015**, *56*, 4275-4279