

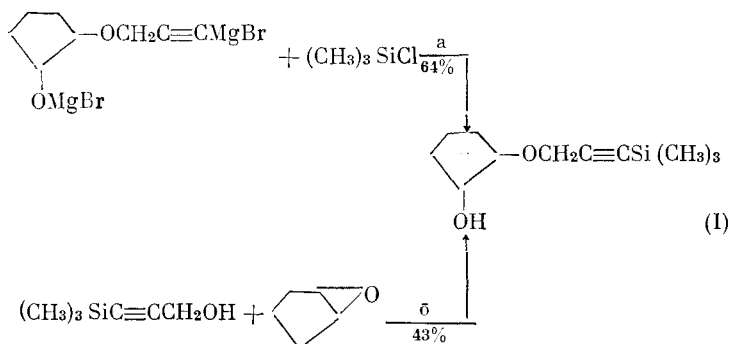
УДК 547.345+543.422.4

ХИМИЯ

Академик К. А. АНДРИАНОВ, И. А. ПИХИЕВ,
С. Ф. КАРАЕВ, А. К. ХАБИБОВАСИНТЕЗ МОНО-(γ -ТРИМЕТИЛСИЛИЛ)-ПРОПАРГИЛОВОГО
ЭФИРА ЦИКЛОПЕНТАДИОЛА-1,2 И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Кислородсодержащие кремнийацетиленовые соединения с атомом кремния у тройной связи являются интересными объектами для теоретических исследований (¹) и обладают широким спектром биологических свойств (^{2, 3}). В развитии систематических исследований (^{4, 5}) кремнийацетиленовых эфиров 1,2-диолов в данной работе рассматриваются синтез моно-(γ -триметилсилил)-пропаргильного эфиров циклопентандиола-1,2 (I) и взаимодействие его с различными реагентами.

Моноэфир I синтезирован двумя встречными путями: а) взаимодействием реактива Иодича 2-пропаргилокси-1-циклопентанола (⁶) с триметилхлорсиланом; б) реакцией триметилсилилпропаргильного спирта с окисью цикlopentена в присутствии эфирата трехфтористого бора



Физико-химические (см. табл. 1) и спектральные характеристики полученного двумя независимыми путями продукта I были идентичны.

Так, в спектре п.м.р. соединения I группа $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ проявляется в виде четкого синглета при $\delta=0,23$ м.д., а CH_2 -группы пятичленного кольца обра-

Таблица 1

№ сорд	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Найдено, %			Брутто- формула	Вычислено, %		
				найде- но	вычис- лено	C	H	Si		C	H	Si
I	88—89 (1)	0,9750	1,4756	61,38	62,27	62,34	9,37	13,08	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Si}$	62,21	9,49	13,23
II	119 (2)	0,9576	1,4652	82,14	82,78	83,40	9,84	9,69	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Si}$	63,33	9,92	9,87
III	121—122 (2)	0,9433	1,4608	86,80	87,41	84,51	10,02	9,34	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Si}$	64,38	10,13	9,41
IV	105 (2)	0,9774	1,4670	72,10	71,75	61,50	8,65	10,88	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{Si}$	61,38	8,72	11,04
V	126 (2)	1,0717	1,4784	76,36	76,59	54,18	7,24	9,57	$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{SiCl}^*$	54,06	7,33	9,72
VI	145 (1)	0,9748	1,4706	93,27	94,08	62,88	9,51	8,46	$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{SiN}^{**}$	62,72	9,60	8,63
VII	99 (2)	0,9267	1,4635	84,64	85,00	59,22	9,76	19,55	$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Si}_2$	59,09	9,92	19,74
VIII	119 (3)	0,9672	1,4703	82,11	82,78	63,38	9,80	9,74	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Si}_2$	63,33	9,92	9,87
IX	156 (3)	0,9702	1,4771	131,32	132,11	64,04	9,32	12,28	$\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{Si}_2$	63,94	9,39	12,46
X	69—70 (2)	0,9526	1,4538	75,43	76,24	63,43	8,67	10,42	$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{SiN}^{***}$	63,35	8,73	10,58

* Найдено %: Cl 12,05, вычислено %: Cl 12,27.

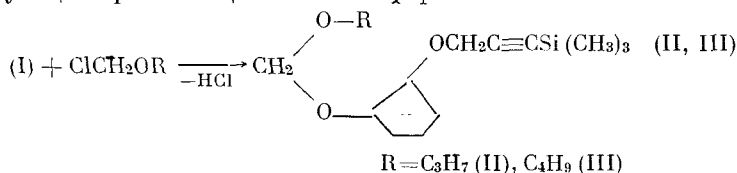
** Найдено %: N 4,14, вычислено %: N 4,30.

*** Найдено %: N 5,00, вычислено %: N 5,28.

зуют шестипротонный мультиплет в области $\delta=1,4-2,0$ м.д.; метиновые протоны групп >CH-O- дают два сигнала с химическими сдвигами $\delta=3,0-3,4$ м.д. и $\delta=3,6-3,9$ м.д., а протоны фрагмента $-\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-$ дают в спектре уширенный в основании синглет с химическим сдвигом $\delta=4,15$ м.д. Поскольку интегральная интенсивность этого сигнала равна трем протонным единицам, то очевидно, что он перекрывает сигнал гидроксильного протона, наличие которого подтверждается широкой полосой поглощения в области $3420-3480\text{ см}^{-1}$ (ОН), имеющейся в и.-к. спектре вещества I. Кроме того, в п.-к. спектре соединения I имеется абсорбционный пик при 2180 см^{-1} , характерный для $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи, находящейся по соседству с атомом кремния, а также полоса поглощения при 1100 см^{-1} , отвечающая группе C-O-C .

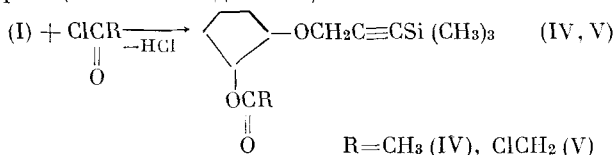
С целью исследования синтетических возможностей моноэфира I, изучены некоторые реакции с участием его гидроксильной группы, в частности реакции с веществами, содержащими подвижный атом галогена и конденсации с соединениями, имеющими в своем составе активированную двойную $\text{C}=\text{C}$ -связь.

При взаимодействии моноэфира I с α -хлорметилалкиловыми эфирами в среде апротонных растворителей (бензол, эфир), в присутствии акцепторов хлористого водорода (третичные амины) образуются с выходом 65–70% соответствующие кремнийацетиленовые формали:



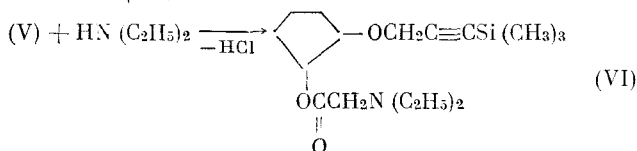
И.-к. спектры продуктов II, III подтверждают этот маршрут реакции. В них наблюдается исчезновение полосы поглощения ОН-группы и появление группы абсорбционных полос в области $1060-1140\text{ см}^{-1}$, свойственных фрагменту C-O-C-O-C .

Действие на моноэфир I хлорангидридов жирных кислот в бензольном растворе пиридина приводит к получению полных смешанных простых — сложных эфиров циклопентандиола-1,2:

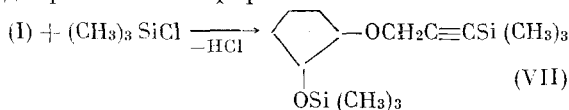


Строение соединений IV, V подтверждено п.-к. спектрами, в которых выделяются интенсивные абсорбционные линии сложноэфирной группы в области $1730-1740\text{ см}^{-1}$.

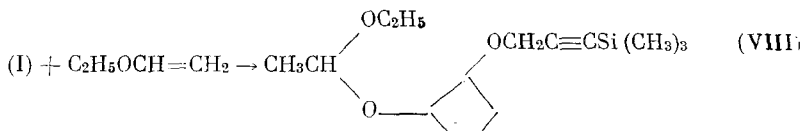
Наличие атома хлора в соединении V, кроме аналитических данных (см. табл. 1), было доказано нуклеофильным замещением его на аминогруппу с получением аминокеттата.



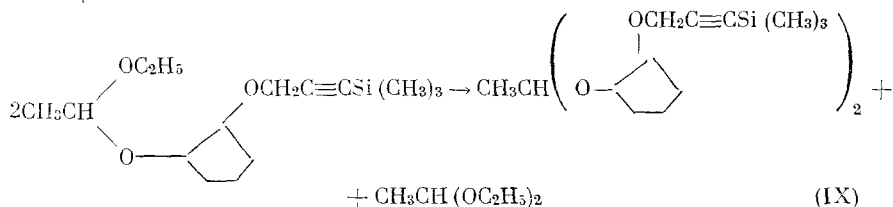
Триметилхлорсилан реагирует с пиридиновым раствором моноэфира I с образованием дикремниевого эфира VII по схеме



При взаимодействии моноэфира I с этилвиниловым эфиром в присутствии следов разбавленной соляной кислоты образуется смешанный ацеталь

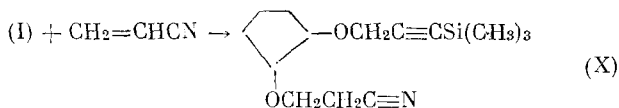


Следует отметить, что полученное вещество VIII является термически лабильным. При нагревании в вакууме оно диспропорционируется на симметричный кремнийацетиленовый ацеталь IX и известный в литературе (7) диэтилацеталь



Такая симметризация однозначно доказывает строение смешанного ацетала VIII.

Взаимодействие моноэфира I с акрилонитрилом в присутствии каталитических количеств метилата натрия приводит к синтезу соответствующего продукта дianaэтирования



Строение продукта X подтверждено п.-к. спектром, в котором наблюдается исчезновение полосы OH-группы и появление полосы поглощения нитрильной группы при 2250 см^{-1} .

Попытка кислотной гидратации моноэфира I в присутствии окиси ртути не увенчалась успехом, по-видимому вследствие $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия, приводящего к дезактивации тройной связи в реакциях гетеролитического присоединения за счет ее электронного обеднения и частичной двоевязанности $Si-C \equiv C$ связи.

Азербайджанский институт
нефти и химии им. М. Азизбекова
Баку

Поступило
28 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ К. А. Андрианов, И. А. Шихиев и др., ДАН, т. 215, № 5 (1974); Реакционная способность и механизмы реакций органических соединений, Изд. ЛГУ им. А. А. Жданова, Л., 1971. ² G. E. Bennet, W. W. Lee, U. S. Pat. 2 887 371, 1959; Chem. Abstr. v. 53, 19883 (1959). ³ М. А. Игнатъева, И. Г. Кузнецов, Сб.: Химия ацетиленов, М., «Наука», 1968, стр. 435. ⁴ И. А. Шихиев, С. Ф. Караев, А. К. Хабибова, ЖОХ, т. 43, 612 (1973). ⁵ С. Ф. Караев, И. А. Шихиев и др., ЖОХ, т. 45, 346 (1975). ⁶ С. Ф. Караев, З. М. Цаликова, И. А. Шихиев, Уч. зап. Азерб. ин-та нефти и химии им. Азизбекова, № 4, 58 (1974). ⁷ М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, М., Изд. АН СССР, 1952.