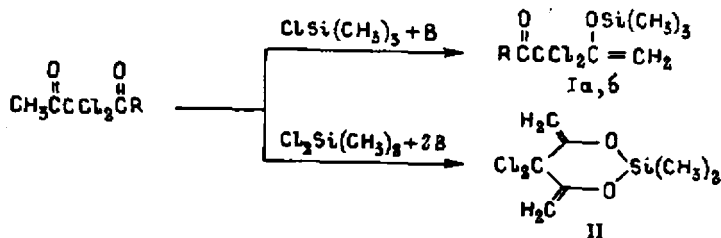


СИЛИЛИРОВАНИЕ ХЛОРИДАМИ КРЕМНИЯ ДИХЛОРАЦЕТИЛАЦЕТОНА И ДИХЛОРАЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА

Д.М.Маленко, Л.А.Репина, Н.В.Симурова, А.Д.Синица

Являясь достаточно сильными СН-кислотами, β-дикарбонильные соединения легко реагируют с хлорсиланами в присутствии азотистых оснований с отрывом активированных протонов метиленовой группы и образованием силиленолов [1]. Силилирование в аналогичных условиях β-дикарбонильных соединений, не содержащих протонов в метиленовом звене, ранее не изучалось.

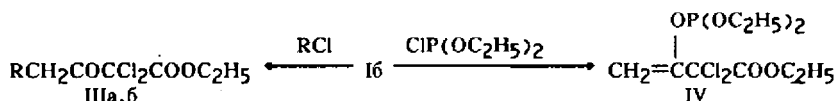


R = CH₃ (a), OC₂H₅ (6); B = (C₂H₅)₃N.

Нами показано, что взаимодействие дихлорацетилацетона и дихлорацетоуксусного эфира с хлоридами кремния в присутствии триэтиламина протекает за счет депротонирования метильной группы ацетильного фрагмента. В зависимости от используемых хлоридов кремния в реакцию удастся вовлечь одну или обе ацетильные группы, что приводит к образованию виниловых эфиров кремния линейного (Ia,б) или циклического (II) строения.

Силиленолы (I,II) — перегоняющиеся в вакууме жидкости, устойчивые в атмосфере сухого инертного газа. Их состав и строение подтверждаются спектральными данными и элементарным анализом. В спектрах ПМР соединения (Iб) вместо сигнала ацетильной группы исходного дихлорацетоуксусного эфира появляются два дублета (δ 4.7 м.д., $^2J_{\text{HH}}$ 3.2 Гц, δ 5.1 м.д., $^2J_{\text{HH}}$ 3.2 Гц), которые относятся к протонам винильной группы $=\text{CH}_2$. В ИК спектрах соединений (I,II) содержатся характерные полосы поглощения групп $\text{C}=\text{C}$ ($1650-1660 \text{ см}^{-1}$) и $\text{C}=\text{O}$ ($1745-1765 \text{ см}^{-1}$).

Силиленолы были использованы нами для синтеза производных β -дикарбонильных соединений. При реакции с хлорфосфитами они с хорошими выходами образуют виниловые эфиры кислот Р (III). В то же время, хлорирование хлористым сульфуром и алкилирование α -хлорэфиром приводят к продуктам замещения по метильной группе ацетильного фрагмента.



$\text{R} = \text{Cl}$ (а), CH_2OCH_3 (б).

Обнаруженные свойства силиленолов являются важными, поскольку позволяют вводить новые заместители не как обычно, по метиленовому звену, а в боковую цепь с сохранением высокореакционного β -дикарбонильного фрагмента.

1-Ацетил-1,1-дихлор-2-триметилсилилокси-2-пропен (Ia). К раствору 0.1 моля дихлорацетилацетона в 50 мл диэтилового эфира при охлаждении до 10°C и перемешивании добавляли 0.1 моля триэтиламина, затем прибавляли по каплям 0.1 моля триметилхлорсилана. Реакционную смесь выдерживали 16 ч при 20°C , затем отфильтровывали солянокислую соль триэтиламина. После удаления растворителя продукт перегоняли. Выход 56%. Т. кип. $70-72^\circ\text{C}$ (0.5 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.4671. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1650 ($\text{C}=\text{C}$), 1765 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ПМР, δ , м.д.: 0.591 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 2.416 с (3H, COCH_3), 4.98 д, 5.368 д (2H, $\text{CH}_2=$, $^2J_{\text{HH}}$ 3.2 Гц). Найдено, %: Cl 29.71. $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: Cl 29.40.

1-Этоксикарбонил-1,1-дихлор-2-триметилсилилокси-2-пропен (Iб). Получен аналогично. Выход 62%. Т. кип. $95-97^\circ\text{C}$ (0.5 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.4510. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1655 ($\text{C}=\text{C}$), 1775 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ПМР, δ , м.д.: 0.54 с [9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 1.25 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 4.01 к (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 4.70 д, 5.10 д (2H, $\text{CH}_2=$, $^2J_{\text{HH}}$ 3.2 Гц). Найдено, %: Cl 26.34. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: Cl 26.15.

1,1-Диметил-4,4-дихлор-3,5-диметилсен-2,6-диокса-1-силацетиллогексан (II). К раствору 0.1 моля дихлорацетилацетона, 0.1 моля диметилдихлорсилана в 50 мл диэтилового эфира при охлаждении до 10°C и перемешивании прибавляли по каплям 0.2 моля триэтиламина. Реакционную смесь выдерживали при 20°C несколько суток. Отфильтровывали солянокислый триэтиламин, растворитель удаляли, продукт перегоняли. Выход 62%. Т. кип. $79-81^\circ\text{C}$ (12 мм рт.ст.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1635, 1653 ($\text{C}=\text{C}$). Спектр ПМР, δ , м.д.: 0.51 с [6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$], 4.73 д, 5.28 д (4H, $\text{CH}_2=$, $^2J_{\text{HH}}$ 3.2 Гц). Найдено, %: Cl 31.62. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: Cl 31.49.

Этиловый эфир 2,2,4-трихлор-3-оксобутановой кислоты (IIIa). К 0.1 моля силиленола (Ib) при охлаждении до 10°C и перемешивании прибавляли по каплям 0.1 моля хлористого сульфурила. Выдерживали 16 ч при 20°C, перегоняли. Выход 71%. Т. кип. 125–127°C (12 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.4737. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1770 (C=O). Спектр ПМР, δ , м.д.: 1.31 т (3H, CH₃CH₂O), 4.34 к (2H, CH₃CH₂O), 4.65 с (2H, CH₂Cl). Найдено, %: Cl 45.97. C₆H₇Cl₃O₃. Вычислено, %: Cl 45.55.

Этиловый эфир 2,2-дихлор-4-метокси-3-оксопентановой кислоты (IIIб). Получен из силиленола (Ib) и монохлорметилового эфира по описанному методу [2]. Выход 68%. Т. кип. 88–90°C (0.5 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.4551. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1775 (C=O). Спектр ПМР, δ , м.д.: 1.286 т (3H, CH₃CH₂O), 3.041 т (2H, OCH₂CH₂CO), 3.293 с (3H, CH₃O), 3.657 т (OCH₂CH₂CO), 4.308 к (2H, CH₃CH₂O). Найдено, %: Cl 29.37. C₈H₁₂Cl₂O₄. Вычислено, %: Cl 29.17.

Этиловый эфир 2,2-дихлор-3-диэтоксифосфинокси-3-бутеновой кислоты (IV). К силиленолу (Ib) при охлаждении до 10°C и перемешивании добавляли диэтилхлорфосфит. Реакционную смесь выдерживали 5 ч при 20°C, затем перегоняли. Выход 65%. Т. кип. 105–107°C (0.5 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.4582. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1650 (C=C), 1785 (C=O). Спектр ПМР, δ , м.д.: 1.10 т (6H, CH₃CH₂O), 1.22 т (3H, CH₃CH₂OOC), 3.7 м (4H, CH₃CH₂O), 4.11 к (2H, CH₃CH₂OOC), 4.67 д, 5.07 д (2H, CH₂=, $^2J_{HH}$ 3.2 Гц). Спектр ЯМР ³¹P, δ , м.д.: 131.8. Найдено, %: Cl 22.63; P 9.96. C₁₀H₁₇Cl₂O₅P. Вычислено, %: Cl 22.20; P 9.70.

ИК спектры измерены на приборе UR-20 (тонкий слой), ПМР спектры — на приборе Gemini-200 Varian (200 МГц) в растворе CDCl₃, внутренний стандарт — ГМДС, спектры ЯМР ³¹P — на приборе Bruker WP-200 (80.026 МГц) в растворе CCl₄, внешний стандарт — 85%-ная H₃PO₄.

Список литературы

- [1] West R. // J. Org. Chem. 1958. Vol. 23. N 10. P. 1552–1553.
- [2] Шипов А.Г., Артамкина О.Б., Байков Ю.И. // ЖОХ. 1989. Т. 59. Вып. 8. С. 1824–1828.