

Химия винилацетилена

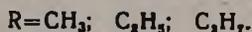
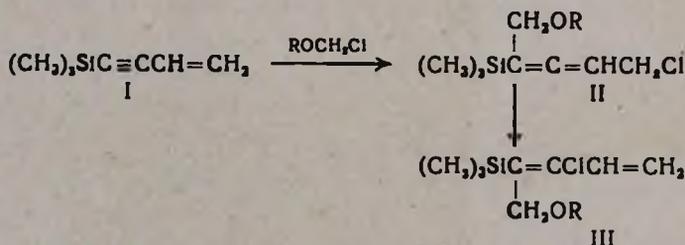
LXVII. Присоединение хлорметиловых эфиров к триметилвинилэтинилсилану и некоторые превращения полученных хлоридов

С. А. Вартамян и А. О. Тосунян

Показано, что хлорметиловые эфиры в присутствии хлористого цинка присоединяются к триметилвинилэтинилсилану в положение 1,4 с образованием 1-хлор-4-триметилсилилцил-5-алкокси-2,3-пентадиенов (II). С помощью тонкослойной хроматографии показано, что кроме основного продукта реакции — алленовых хлоридов (II) — получается также в небольшом количестве изомерный хлорид (III); отношение хлоридов II и III = 15,5:1. Изучены некоторые превращения 1-хлор-4-триметилсилилцил-5-этокси-2,3-пентадиена (II, R = C₂H₅).

Ранее нами была изучена реакция присоединения хлорметиловых эфиров к разным винилацетиленовым системам и было показано, что во всех этих случаях присоединение хлорметиловых эфиров протекает в основном в положение-1,4 [1—3].

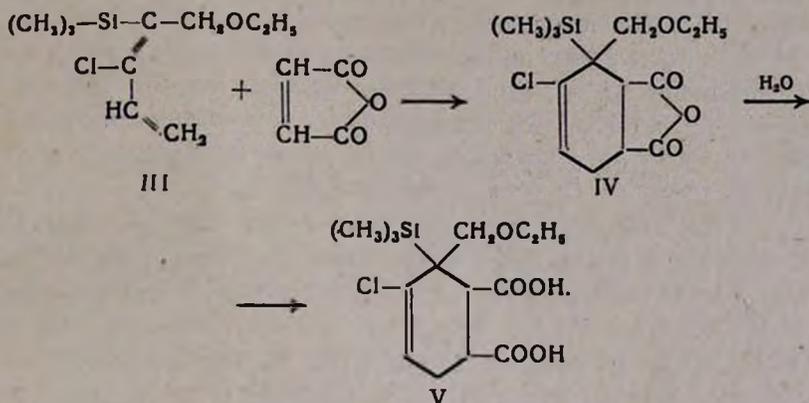
В настоящей работе мы исследовали порядок и направленность реакции присоединения хлорметиловых эфиров к триметилвинилэтинилсилану (I). Оказалось, что аналогично вышесказанному, хлорметиловые эфиры в присутствии хлористого цинка присоединяются к триметилвинилэтинилсилану в основном в положение-1,4. При этом на примере хлорида (II, R=C₂H₅) с помощью тонкослойной хроматографии установлено, что кроме основного продукта реакции — алленового хлорида (II, R=C₂H₅) получается также изомерный диеновый хлорид (III, R=C₂H₅). Хлориды (II и III, R=C₂H₅) образуются в соотношении 15,5:1.



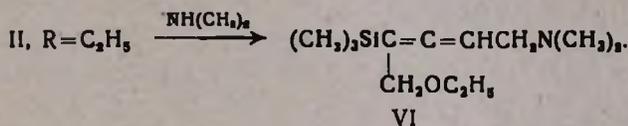
Отдельным опытом показано, что алленовый хлорид (II, R=C₂H₅) под действием свежерасплавленного хлористого цинка в течение 12 часов при комнатной температуре изомеризуется в изомерный хлорид (III, R=C₂H₅).

Структура этих изомерных хлоридов доказана с помощью ИК-спектров и химическим путем.

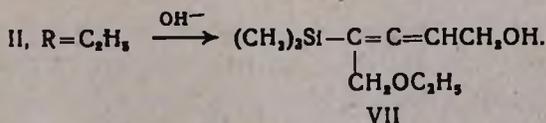
После хроматографической очистки в спектре хлорида (II, R=C₂H₅) найдена характерная частота алленовой связи (1952 см⁻¹); а для хлорида (III, R=C₂H₅) — характерная частота сопряженной диеновой связи с незамещенной винильной группой (1550, 3079 см⁻¹). Озонированием хлорида (II, R=C₂H₅) получена хлоруксусная кислота. Хлорид (III, R=C₂H₅) с маленовым ангидридом дает аддукт (IV), который гидролизуется водой в соответствующую двусосновную кислоту (V).



При пропускании сухого, газообразного диметиламина через эфирный раствор алленового хлорида (II, R=C₂H₅) образуется третичный амин (VI). Последний получается также при перемешивании хлорида (II, R=C₂H₅) с 20%-ным водным раствором диметиламина:



Хлорид (II, R=C₂H₅) легко гидролизуется в соответствующий спирт (VII) с помощью 7%-ного водного раствора едкого натра при 100°:



Экспериментальная часть

Присоединение хлорметилового эфира к триметилвинилэтинилсилану (I). К смеси 14 г триметилвинилэтинилсилана [4] и 25 мм сухого эфира в присутствии 1 г свежерасплавленного хлористого цинка и небольшого количества пирогаллола при 18—20° добавлено по каплям 11 г хлорметилового эфира, и смесь перемешивалась

в течение 12 часов. Продукт реакции промыт водой, высушен сульфатом магния, и после удаления растворителя остаток перегнан в вакууме. Получено 12 г изомерных хлоридов (II и III, $R=C_2H_5$); выход 62,2%, т. кип. 87—89° при 5 мм; n_D^{20} 1,4893.

Хроматографическое разделение смеси алленового (II) и диенового (III) хлоридов. Разделение проводилось на пластинке размером (18 × 12 см), на окиси алюминия II степени активности в системе эфир — бензол (1 : 3). Проявление хроматограмм проводилось парами йода. На линию фронта сплошным слоем наносилось исследуемое вещество по одному грамму (всего разделено 4 г вещества), образовавшиеся две зоны отделялись и экстрагировались эфиром.

В результате из одной части получено 0,2 г 3-хлор-4-триметилсилицил-5-этокси-1,3-пентадиена (III, $R=C_2H_5$), т. кип. 74—75° при 4 мм; n_D^{20} 1,4774; d_4^{20} 0,9172; MR_D найдено 67,17; вычислено 65,29. $R_F=0,41$. Найдено %: Si 12,40; Cl 16,65; C 54,68; H 8,70. $C_{10}H_{18}OCISi$. Вычислено %: Si 12,81; Cl 16,21; C 54,92; H 8,68.

Для этого хлорида найдена характерная частота сопряженной диеновой связи с незамещенной винильной группой (1548, 3079 cm^{-1}).

Из другой части получено 3,1 г 1-хлор-4-триметилсилицил-5-этокси-2,3-пентадиена (II, $R=C_2H_5$); т. кип. 85—86° при 4 мм; n_D^{20} 1,4980; d_4^{20} 0,9421; MR_D найдено 67,95; вычислено 65,29. $R_F=0,63$. Найдено %: Si 12,61; Cl 16,10; C 55,07; H 8,81; $C_{10}H_{18}OCISi$. Вычислено %: Si 12,81; Cl 16,21; C 54,92; H 8,68.

Найдена характерная частота алленовой группы (1952 cm^{-1})*.

Присоединение метилхлорметилового эфира к триметилвинилэтинилсилану (I). Из 11 г триметилвинилэтинилсилана, стабилизированного пирогаллолом, 20 мл сухого эфира в присутствии 0,5 г хлористого цинка и 7 г метилхлорметилового эфира вышеописанным способом получено 10 г (60,6%) 1-хлор-4-триметилсилицил-5-метокси-2,3-пентадиена (II, $R=CH_3$); т. кип. 75—78° при 4 мм; n_D^{20} 1,4971; d_4^{20} 0,9372; MR_D найдено 63,71; вычислено 60,67. Найдено %: Si 13,60; Cl 17,64; C 52,71; H 8,20. $C_9H_{17}OCISi$. Вычислено %: Si 13,66; Cl 17,36; C 52,81; H 8,31.

Присоединение хлорметилпропилового эфира к триметилвинилэтинилсилану (I). Из 20 г триметилвинилэтинилсилана, стабилизированного пирогаллолом, в 35 мл сухого эфира в присутствии 1 г хлористого цинка и 18 г хлорметилпропилового эфира аналогично вышеописанному в течение 12 часов получено 18,5 г (49,3%) 1-хлор-4-триметилсилицил-5-пропокси-2,3-пентадиена (II, $R=C_3H_7$); т. кип. 118—110° при 9 мм; n_D^{20} 1,4870; d_4^{20} 0,9235; MR_D найдено 72,25; вычислено 69,91. Найдено %: Si 11,62; C 56,31; H 8,50; $C_{11}H_{21}OCISi$. Вычислено %: Si 12,04; C 56,75; H 9,03.

* Хроматографическое разделение проводилось С. А. Мелконяном.

Изомеризация 1-хлор-4-триметилсилицил-5-этокси-2,3-пентадиена (II, R=C₂H₅). Смесь 2 г очищенного алленового хлорида и 0,2 г свежерасплавленного хлористого цинка взбалтывалась при комнатной температуре в течение 10 часов. Продукт экстрагирован эфиром, промыт водой и высушен сульфатом магния. После удаления растворителя получено 1,2 г диенового хлорида (III, R=C₂H₅) с т. кип. 65—67° при 1 мм; n_D^{20} 1,4791.

Получено также несколько капель исходного алленового хлорида, т. кип. 75—77° при 1 мм; n_D^{20} 1,4964.

Озонирование 1-хлор-4-триметилсилицил-5-этокси-2,3-пентадиена. Смесь 5 г 1-хлор-4-триметилсилицил-5-этокси-2,3-пентадиена и 25 мл сухого тетрахлорметана охлаждена до 0—2°. В течение 12 часов пропущен озонированный кислород со скоростью 5 л/час. После удаления растворителя в легком вакууме к озониду добавлено 20 мл воды и 7 мл пергидрола, и смесь перемешивалась при 50—60° в течение 3-х часов. После охлаждения смесь нейтрализована поташом. Водный раствор солей органических кислот высушен досуха на водяной бане, подкислен соляной кислотой (~8 мл). Кислоты тщательно экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния. После удаления растворителя выпали белые кристаллы — 0,42 г с т. пл. 62°, не давших депрессии т. пл. с заведомым образцом хлоруксусной кислоты.

Из нейтральной фракции получено обратно 1,5 г непрореагированного исходного хлорида.

1,2-Дикарбокси-3-этоксиметил-3-триметилсилицил-4-хлор-4-циклогексен (V). Смесь 4,5 г диенового хлорида (III, R=C₂H₅) и 2,1 г малеинового ангидрида в 10 мл ацетона кипятилась на водяной бане при 60° в течение трех часов. После удаления ацетона к остатку добавлено 15 мл воды, и смесь кипятилась на водяной бане в течение трех часов. Затем смесь охлаждена, продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После удаления растворителя выпали белые кристаллы — 3,3 г (51,5%) 1,2-дикарбокси-3-этоксиметил-3-триметилсилицил-4-хлор-4-циклогексена (V); т. пл. 155° (из эфира). Найдено %: Cl 11,69; Si 8,82. C₁₄H₂₃O₅ClSi. Вычислено %: Cl 11,42; Si 9,05.

Молекулярный вес найден титрованием 308,9. Вычислено 310,5.

1-Диметиламино-4-триметилсилицил-5-этокси-2,3-пентадиен (VI). А. Смесь 4 г алленового хлорида (II, R=C₂H₅) и 25 мл 20%-ного водного раствора диметиламина перемешивалась при комнатной температуре в течение 20 часов. Избыток диметиламина удален в вакууме водоструйного насоса. Продукт реакции подкислен соляной кислотой, непрореагировавший хлорид (II) экстрагирован эфиром, водный раствор хлоргидрата амина нейтрализован поташом, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 2,1 г (51,2%) 1-диметиламино-4-триметилсилицил-5-этокси-2,3-пентадиена (VI); т. кип. 94—96° при 5 мм; n_D^{20} 1,4710; d_4^{20} 0,8611; MR_D найдено 74,71.

вычислено 73,40. Найдено %: N 6,18. $C_{13}H_{25}ONSi$. Вычислено %: N 6,17.

Пикрат выпадает в виде масла.

Из нейтральной части выделено 1,1 г непрореагировавшего хлорида.

Б) Через раствор 4 г алленового хлорида (II, $R=C_2H_5$) в 30 мл сухого эфира пропущен ток газообразного диметиламина; привес 3,5 г. После обычной обработки получено 2,3 г (56,1 %) 1-диметиламино-4-триметилсилилцил-5-этокси-2,3-пентадиена (VI), т. кип. 90—91° при 4 мм; n_D^{20} 1,4712.

Из нейтральной части выделен 1 г непрореагировавшего хлорида (II, $R=C_2H_5$).

1-Окси-4-триметилсилилцил-5-этокси-2,3-пентадиен (VII). Смесь 4 г 1-хлор-4-триметилсилилцил-5-этокси-2,3-пентадиена (II, $R=C_2H_5$) и 25 мл 7%-ного водного раствора едкого натра кипятилась при 100—105° в течение 12 часов. Реакционная смесь охлаждена, ожидаемый спирт экстрагирован эфиром, промыт водой, высушен сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 2,2 г (60,1%) 1-окси-4-триметилсилилцил-5-этокси-2,3-пентадиена, т. кип. 78—80° при 2 мм; n_D^{20} 1,4801; d_4^{20} 0,9023; MR_D найдено 62,95; вычислено 61,95. Найдено %: C 59,54; H 9,71. $C_{10}H_{20}O_2Si$. Вычислено %: C 60,00; H 10,00.

Число гидроксильных групп по Церевитинову $\cong 1$.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 22 II 1965

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LXVII. Քլորմեթիլբրոմիդի միացումը արիմեթիլվինիլէթինիլսիլանին և ստացված քլորիդների մի քանի փոխարկումները

Ս. Հ. Վարդապետյան և Հ. Հ. Թոսունյան

Ա մ փ ո փ ո մ

Ներկա հոդվածում ցույց է տրված, որ քլորմեթիլեթինները ցինկի քլորիդի ներկալուծվածքում միանում են արիմեթիլվինիլէթինիլսիլանին հիմնականում 1,4-դիրքերում, առաջացնելով 1-քլոր-4-արիմեթիլսիլիլցիլ-5-ալկոքսի-2,3-պենտադիեններ (II): Քլորմեթիլբրոմիդի օգնությամբ 1-քլոր-4-արիմեթիլսիլիլցիլ-5-էթոքսի-2,3-պենտադիենի օրինակի վրա ցույց է տրված, որ բացի հիմնական ալլենային քլորիդից (II, $R=C_2H_5$) փոքր քանակությամբ ստացվում է նաև նրա իզոմերը, դիենային քլորիդը (III):

Առանձին փորձով ցույց է տրված, որ ցինկի քլորիդի ազդեցությամբ ալլենային քլորիդը (II, $R=C_2H_5$) ենթարկվում է իզոմերացման, փոխարկվելով դիենային քլորիդի (III): Վերջինս մալինաթթվի անհիդրիդի հետ առա-

չացնում է ադուկտ, որը, հեշտութեամբ հիդրոլիզվելով, գոյացնում է 1,2-դիկարբոքսի-3-էթօքսիմեթիլ-3-տրիմեթիլսիլիցիլ-4-քլոր-4-ցիկլոհեքսեն (V); Ալլենային քլորիդը (II, R=C₂H₅) դիմեթիլամինի հետ առաջացրալի մեջ է մտնում, տալով 1-դիմեթիլամինա-4-տրիմեթիլսիլիցիլ-5-էթօքսի-2,3-պենտադիեն (VI), իսկ հիդրոլիզվելիս տալիս է 1-օքսի-4-տրիմեթիլսիլիցիլ-5-էթօքսի-2,3-պենտադիեն (VII):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 337 (1962).
2. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, С. А. Мелконян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 184 (1964).
3. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 449 (1963).
4. А. Д. Петров, С. И. Садых-заде, ДАН СССР, 85, 1297 (1952).