

Химия винилацетилена

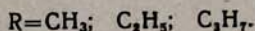
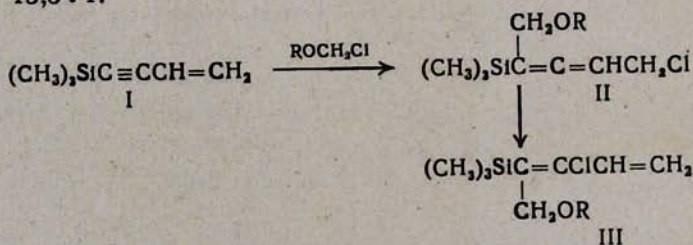
LXVII. Присоединение хлорметиловых эфиров к триметилвинилэтинилсилану и некоторые превращения полученных хлоридов

С. А. Вартанян 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].

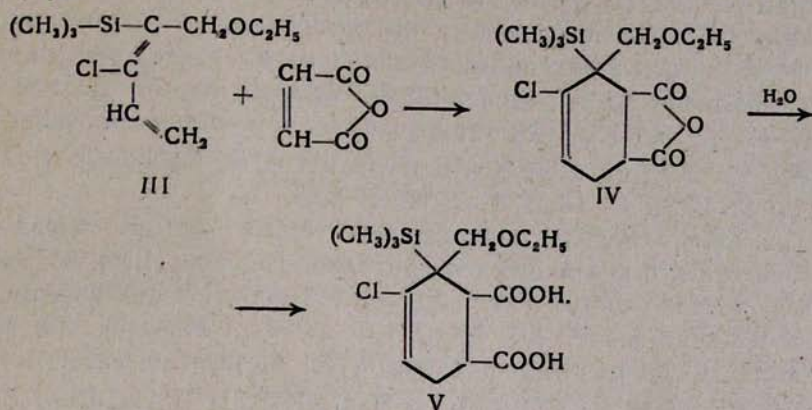
В настоящей работе мы исследовали порядок и направленность реакции присоединения хлорметиловых эфиров к триметилвинилэтинилсилану (I). Оказалось, что аналогично вышесказанному, хлорметиловые эфиры в присутствии хлористого цинка присоединяются к триметилвинилэтинилсилану в основном в положение-1,4. При 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.



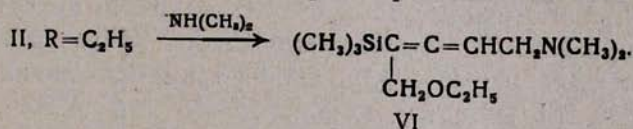
Отдельным опытом показано, что алленовый хлорид (II, R = C₂H₅) под действием свежерасплавленного хлористого цинка в течение 12 часов при комнатной температуре изомеризуется в изомерный хлорид (III, R = C₂H₅).

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

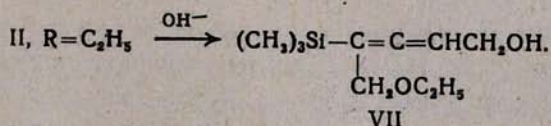
После хроматографической очистки в спектре хлорида (II, $R = C_2H_5$) найдена характерная частота алленовой связи (1952 см^{-1}); а для хлорида (III, $R = C_2H_5$) — характерная частота сопряженной диеновой связи с незамещенной винильной группой ($1550, 3079\text{ см}^{-1}$). Озонированием хлорида (II, $R = C_2H_5$) получена хлоруксусная кислота. Хлорид (III, $R = C_2H_5$) 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, $R = C_2H_5$) образуется третичный амин (VI). Последний получается также при перемешивании хлорида (II, $R = C_2H_5$) с 20%-ным водным раствором диметиламина:



Хлорид (II, $R = C_2H_5$) 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 $18-20^\circ$ 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-триметилсилилцил-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. $C_{10}H_{16}OClSi$. 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-триметилсилилцил-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; $C_{10}H_{16}OClSi$. 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-триметилсилилцил-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. $C_8H_{17}OClSi$. 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-триметилсилилцил-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; $C_{11}H_{21}OClSi$. Вычислено %: Si 12,04; C 56,75; H 9,03.

* Хроматографическое разделение проводилось С. А. Мелконяном.

Изомеризация 1-хлор-4-триметилсилил-5-этокси-2,3-пентадиена (II, $R=C_2H_5$). 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, $R=C_2H_5$) с т. кип. $65-67^\circ$ при 1 мм; n_D^{20} 1,4791.

Получено также несколько капель исходного алленового хлорида, т. кип. $75-77^\circ$ при 1 мм; n_D^{20} 1,4964.

Озонирование 1-хлор-4-триметилсилил-5-этокси-2,3-пентадиена. Смесь 5 г 1-хлор-4-триметилсилил-5-этокси-2,3-пентадиена и 25 мл сухого тетрахлорметана охлаждена до $0-2^\circ$. 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 $50-60^\circ$ 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-триметилсилил-4-хлор-4-циклогексен (V). Смесь 4,5 г диенового хлорида (III, $R=C_2H_5$) 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-триметилсилил-4-хлор-4-циклогексена (V); т. пл. 155° (из эфира). Найдено %: Cl 11,69; Si 8,82. $C_{14}H_{23}O_5ClSi$. Вычислено %: Cl 11,42; Si 9,05.

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

1-Диметиламино-4-триметилсилил-5-этокси-2,3-пентадиен (VI). А. Смесь 4 г алленового хлорида (II, $R=C_2H_5$) 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-триметилсилил-5-этокси-2,3-пентадиена (VI); т. кип. $94-96^\circ$ при 5 мм; n_D^{20} 1,4710; d_4^{20} 0,8611; M_{RD} найдено 74,71,

вычислено 73,40. Найдено $\%$: N 6,18. $C_{12}H_{25}ONSi$. 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-триметилсилилил-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-триметилсилилил-5-этокси-2,3-пентадиен (VII). Смесь 4 г 1-хлор-4-триметилсилилил-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-триметилсилилил-5-этокси-2,3-пентадиена, т. кип. 78—80° при 2 мм; n_D^{20} 1,4801; d_4^{20} 0,9023; M_{RD} 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. Քլորմեթիլբրեդերի միացումը տրիմեթիլվինիլբրեդիլսիլանին և ստացված քլորիդների մի բացի փոխարկումները

Ս. Հ. Վարդանյան և Հ. Հ. Թոսունյան

Ա մ փ ն փ ու մ

Ներկա հոդվածում ցույց է տրված, որ քլորմեթիլեթերները ցինկի քլորիդի ներկալուծվածքում միանում են տրիմեթիլվինիլեթերիսիլանին հիմնականում 1,4-դիրքերում, առաջացնելով 1-քլոր-4-տրիմեթիլսիլիլ-5-ալկոքսի-2,3-պենտադիեններ (II): Քլորմատոգրաֆիայի օգնությամբ 1-քլոր-4-տրիմեթիլսիլիլ-5-էթ-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 մալեինաթթվի անհիդրիդի հետ առա-

շացնում է ադուկտ, որը, հեշտութեամբ հիդրոլիզվելով, գոյացնում է 1,2-դի-կարբոքսի-3-էթօքսիմեթիլ-3-տրիմեթիլսիլիլիցիլ-4-քլոր-4-ցիկլոհեքսեն (V): Ալկենային քլորիդը (II, $R = C_2H_5$) դիմեթիլամինի հետ ռեակցիայի մեջ է մտնում, տալով 1-դիմեթիլամինա-4-տրիմեթիլսիլիլիցիլ-5-էթօքսի-2,3-պենտա-դիեն (VI), իսկ հիդրոլիզվելիս տալիս է 1-օքսի-4-տրիմեթիլսիլիլիցիլ-5-էթօքսի-2,3-պենտադիեն (VII):

Л И Т Е Р А Т У Р А

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