



Государственный комитет  
СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

## К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 07.08.78 (21) 2654906/23-04

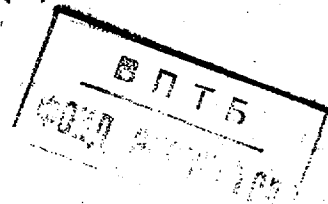
с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 15.02.80. Бюллетень № 6

Дата опубликования описания 18.02.80

(11) 715580



(51) М. Кл.<sup>2</sup>

С 07 F 7/08

(53) УДК 547.245.  
.07 (088.8)

(72) Авторы  
изобретения

А.И. Борисова, А.С. Медведева и Н.С. Вязанкин

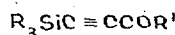
(71) Заявитель

Иркутский институт органической химии Сибирского  
отделения АН СССР

### (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНИАЦЕТИЛЕНОВЫХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1

Предлагается улучшенный способ получения кремнийацетиленовых карбонильных соединений общей формулы



где R - алкил;

R' - водород или алкил.

Силилацетиленовые альдегиды и кетоны находят широкое применение в органическом синтезе или в качестве биологически активных веществ.

Известен способ получения кремнийацетиленовых карбонильных соединений, например альдегидов, заключающийся в окислении силилэтинилкарбинолов хромовым ангидридом в серной кислоте [1].

Однако эта реакция протекает в жестких условиях. Исходные и синтезируемые силилацетилены легко осмоляются в условиях синтеза, а наличие агрессивной среды затрудняет промышленное использование способа.

Целью изобретения является упрощение способа синтеза кремнийацетиленовых карбонильных соединений.

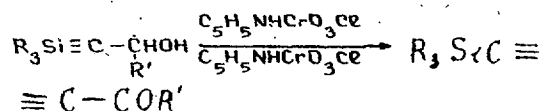
Указанная цель достигается за счет того, что силилэтинилкарбинол подвергают взаимодействию с окислителем, а именно с хлорхроматом пири-

2

диния, в среде органического растворителя, желательного хлористого метилена.

5 Отличительным признаком способа является использование в качестве окислителя хлорхромата пиридиния. Продукт выделяют фильтрованием через окись алюминия и последующей перегонкой в вакууме.

10 Реакция протекает по следующей схеме:



20 2-Триэтилсиллил-2-пропин-1-аль (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = H), не описанный ранее, получен с выходом 86%. С высоким выходом этим способом могут быть получены и другие силилэтинилкарбонильные соединения.

25 Использование в качестве окислителя хлорхромата пиридиния позволяет получать искомые карбонильные соединения с высоким выходом в мягких условиях.

30 Описываемый способ имеет ряд преимуществ:

хлорхромат пиридиния - легкодоступный, устойчивый при длительном хранении окислитель;

окисление хлорхроматом пиридиния протекает в мягких условиях (хлористый метилен, комнатная температура), исключая агрессивную среду, что особенно важно при использовании этого способа в промышленности;

сокращается время реакции (если окисление хромовым ангидридом в серной кислоте осуществляется в течение 2-6 ч, то согласно данным тонкослойной хроматографии предлагаемый процесс заканчивается за 2 ч;

отделение окислителя от продукта реакции производится фильтрованием через слой окиси алюминия, при этом одновременно происходит очистка карбонильного соединения от возможных смолистых примесей, а после удаления растворителя получается хроматографически чистый продукт реакции почти с количественным выходом, несколько понижающимся в результате вакуумной разгонки.

Пример 1. К суспензии 16,5 г хлорхромата пиридиния в 100 мл сухого хлористого метилена в токе аргона прибавляют по каплям раствор 6,5 г 3-триэтилсилил-2-пропин-1-ола в 10 мл сухого хлористого метилена. Реакционную смесь перемешивают в течение 2 ч, приливают 100 мл сухого серного эфира, раствор декантируют и фильтруют через 10-сантиметровый столбик окиси алюминия. Растворитель

отгоняют на водяной бане, остаток разгоняют в вакууме.

Получают 5,5 г (86%) 3-триэтилсилил-2-пропин-1-ола, т. кип. 71-72°C/10 мм рт.ст.;  $n_D^{20}$  1,4658.

Найдено, %: С 64,26; 64,32; Н 9,74; 9,74; Si 16,50; 16,58.

$C_9H_{16}OSi$

Вычислено, %: С 64,22; Н 9,59; Si 16,69.

ИК-спектр  $\nu_{cm^{-1}}$ : 1240 ( $C_2H_3-Si$ ), 1670 ( $C=O$ ), 2160 ( $C\equiv C$ ).

Пример 2. Аналогично получают 3-триметилсилил-2-пропин-1-аль с выходом 75%, т. кип. 42°C/16 мм рт.ст.;  $n_D^{20}$  1,4420.

Пример 3. Окислением 4-триметилсилил-3-бутин-2-ола в тех же условиях синтезируют 4-триметилсилил-3-бутин-2-он с выходом 78%, т. кип. 48°C/15 мм рт.ст.;  $n_D^{20}$  1,4432.

#### Формула изобретения

Способ получения кремнийацетиленовых карбонильных соединений взаимодействием силлилэтинилкарбинола с окислителем в среде органического растворителя, отличающийся тем, что, с целью упрощения процесса, в качестве окислителя используют хлорхромат пиридиния.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Авторское свидетельство СССР № 170494, кл. С 07 F 7/08, 1965 (прототип).

Составитель О. Минаева

Редактор О. Кузнецова Техред Н. Бабурка Корректор Е. Папп

Заказ 9452/22

Тираж 495

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета СССР  
по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4