

Э. Абеле, Р. Абеле, И. Мажейка, Э. Лукевиц

ТРИМЕТИЛСИЛИЛЦИАНИРОВАНИЕ  
ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ КЕТОНОВ  
В МЕЖФАЗНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ  
CsF/18-КРАУН-6/БЕНЗОЛ

Изучена реакция триметилсилилцианирования гетарилкетонров в межфазноката-  
литической системе Me<sub>3</sub>SiCN/CsF/18-краун-6/бензол. Продукты реакции селектив-  
но выделены с выходами до 95%.

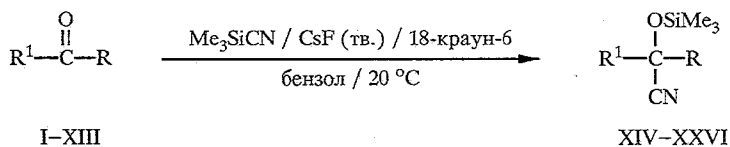
Цианогидрины широко применяются в органическом синтезе в качестве интермедиатов [1]. Одним из наиболее распространенных методов синтеза этих соединений является присоединение триметилцианосилана к альдегидам и кетонам. Обычно в качестве катализаторов в этой реакции используют ZnCl<sub>2</sub>, KCN/18-краун-6 [2], AgCN [3], монтмориллониты [4, 5], HgI<sub>2</sub> [6], AlCl<sub>3</sub> [7], триметилсилилбис(фторсульфонил)имид [8], диалкилдихлорстаннаны [9] и Bu<sub>3</sub>SnCN [10].

Недавно показана возможность энантиоселективного триметилсилилцианирования карбонильных соединений в присутствии хиральных комплексов salen-Ti(IV) [11—15], диалкилтартрат-Ti(IV) [16], бинафтол-Ti(IV) [17], Рувох-AlCl<sub>3</sub> [18], диэтилтартрат-Bi(III) [19], бисоксазолин-Mg(II) [20] и фосфиноксид-SmCl<sub>3</sub> [21], а также 1,3-бис(2-метилферроценил)пропан-1,3-диона [22] и алкоксидов лантаноидов [23]. Известно также присоединение триметилцианосилана к альдегидам в ацетонитриле в отсутствие катализатора [24]. Однако в таком случае обычно требуется продолжительное кипячение реакционных смесей. Реакции кетонов с триметилцианосилоном в отсутствие катализатора практически не происходит [24].

Нами разработан новый, мягкий и селективный межфазно-каталитический (МФК) метод триметилсилилцианирования гетероароматических, в том числе стерически затрудненных, кетонов.

Соединения I—XIII легко реагируют с триметилцианосилоном при комнатной температуре в малополярной среде (бензол) в присутствии каталитических количеств CsF (20 мол. %) и 18-краун-6 (10 мол. %). Высокая эффективность малополярной среды (бензол или дихлорметан) в МФК системе CsF/18-краун-6 показана при гидросилилировании кетонов [25].

Продукты триметилсилилцианирования XIV—XXVI выделены с выходами 67...95 % (табл. 1). Все синтезированные продукты идентифицированы методами ПМР и масс-спектрологии (табл. 2, 3).



I, XIV R<sup>1</sup> = Ph, R = Me; II, XV R<sup>1</sup> = Ph, R = CHMe<sub>2</sub>; III, XVI R<sup>1</sup> = Ph, R = CHEt; IV, VII R<sup>1</sup> = 2-фурил, R = Me; V, VIII R<sup>1</sup> = 2-фурил, R = C(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>; VI, XIX R<sup>1</sup> = 2-тиенил, R = Me; VII, XX R<sup>1</sup> = 2-тиенил, R = CHMe<sub>2</sub>; VIII, XXI R<sup>1</sup> = 2-пиридил, R = Me; IX, XXII R<sup>1</sup> = 2-пиридил, R = Ph; X, XXIII R<sup>1</sup> = 3-пиридил, R = Me; XI, XXIV R<sup>1</sup> = 3-пиридил, R = Ph; XII, XXV R<sup>1</sup> = 4-пиридил, R = Me; XIII, XXVI R<sup>1</sup> = 4-пиридил, R = Ph

Триметилсилилирование гетероароматических кетонов I—XIII,  
катализируемое CsF/18-краун-6 в бензоле  
при комнатной температуре

R <sup>1</sup>	R	Продолжи- тельность реакции, ч	Продукт реакции	Выход, %	Лит.
Ph	Me	5	XIV	67	[26]
Ph	CHMe <sub>2</sub>	4	XV	79	
Ph	CHEt <sub>2</sub>	5	XVI	83	
2-Фурил	Me	5	XVII	74	
2-Фурил	C(CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	5	XVIII	88	
2-Тиенил	Me	6	XIX	71	[27]
2-Тиенил	CHMe <sub>2</sub>	4	XX	89	
2-Пиридил	Me	3	XXI	95	[28]
2-Пиридил	Ph	3	XXII	92	
3-Пиридил	Me	3	XXIII	91	
3-Пиридил	Ph	4	XXIV	89	
4-Пиридил	Me	3	XXV	82	
4-Пиридил	Ph	4	XXVI	85	

Таблица 2

Данные спектров ПМР продуктов XIV—XXVI

Соеди- нение	Химические сдвиги, м. д., КССВ (J), Гц
XIV	0,16 (9H, с, SiMe <sub>3</sub> ); 2,52 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 7,33 и 7,82 (5H, м и м, Ph)
XV	0,16 (9H, с, SiMe <sub>3</sub> ); 1,16 (6H, д, J = 7,0 Гц, CH <sub>3</sub> ); 3,49 (1H, м, CH); 7,42 и 7,91 (5H, м и м, Ph)
XVI	0,16 (9H, с, SiMe <sub>3</sub> ); 0,96 (6H, м, CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ); 1,38 (4H, м, CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ); 3,69 (1H, м, CH); 7,40 (5H, м, Ph)
XVII	0,13 (9H, с, SiMe <sub>3</sub> ); 2,52 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 6,58 (1H, м, 4-H); 7,25 (1H, м, 3-H); 7,65 (1H, м, 5-H)
XVIII	0,18 (9H, с, SiMe <sub>3</sub> ); 2,40 (6H, м, CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ); 4,88 (6H, м, CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ); 5,89 (3H, м, CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ); 6,47 (1H, м, 4-H); 6,64 (1H, м, 3-H); 7,53 (1H, м, 5-H)
XIX	0,16 (9H, с, SiMe <sub>3</sub> ); 2,49 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 7,06 (1H, м, 4-H); 7,62 (2H, м, 3-H и 5-H)
XX	0,13 (9H, с, SiMe <sub>3</sub> ); 1,56 (6H, д, J = 6,8 Гц, CH <sub>3</sub> ); 2,10 (реплет, 1H, J = 6,8 Гц, CH); 6,91 (1H, м, 4-H); 7,16 (1H, м, 3-H); 7,25 (1H, м, 5-H)
XXI	0,22 (9H, с, SiMe <sub>3</sub> ); 1,84 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 7,15 (1H, м, 5-H); 7,47...7,66 (2H, м, 3-H и 4-H); 8,58 (1H, м, 6-H)
XXII	0,16 (9H, с, SiMe <sub>3</sub> ); 7,20 (1H, м, 5-H); 7,42...7,55 (2H, м, 3-H и 4-H); 8,49 (1H, м, 6-H)
XXIII	0,18 (9H, с, SiMe <sub>3</sub> ); 1,80 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 7,27 (1H, м, 5-H); 7,76 (1H, м, 4-H); 8,49 (1H, м, 6-H); 8,71 (1H, м, 2-H)
XXIV	0,17 (9H, с, SiMe <sub>3</sub> ); 7,28 (6H, м, Ph и 5-H); 7,67 (1H, м, 4-H); 8,53 (1H, м, 6-H); 8,68 (1H, м, 2-H)
XXV	0,22 (9H, с, SiMe <sub>3</sub> ); 1,78 (3H, с, CH <sub>3</sub> ); 7,42 (2H, м, 3-H и 5-H); 8,62 (2H, м, 2-H и 6-H)
XXVI	0,18 (9H, с, SiMe <sub>3</sub> ); 7,36 (7H, м, Ph, 3-H и 5-H); 8,86 (2H, м, 4-H и 6-H)

Данные масс-спектров продуктов XIV—XXVI

Соединение	$m/z$ (Отн. %)
XIV	219 (<1, $M^+$ ), 204 (70), 177 (95), 135 (32), 105 (79), 75 (100), 51 (14), 45 (25)
XV	247 (1, $M^+$ ), 205 (15), 204 (24), 105 (100), 77 (14), 73 (12), 45 (8)
XVI	275 (1, $M^+$ ), 233 (4), 205 (56), 178 (18), 163 (10), 116 (9), 105 (100), 91 (9), 73 (26), 43 (17)
XVII	209 (3, $M^+$ ), 194 (58), 167 (30), 120 (24), 95 (54), 76 (100), 65 (20), 59 (9), 45 (23), 39 (17)
XVIII	329 (1, $M^+$ ), 195 (55), 194 (35), 168 (15), 135 (15), 107 (12), 95 (100), 79 (24), 73 (45), 41 (30)
XIX	225 (5, $M^+$ ), 210 (47), 183 (16), 136 (17), 111 (80), 84 (10), 75 (100), 45 (29)
XX	253 (1, $M^+$ ), 211 (75), 184 (75), 153 (6), 141 (7), 111 (100), 73 (24), 57 (19), 45 (16)
XXI	220 (2, $M^+$ ), 205 (100), 190 (20), 178 (64), 104 (12), 78 (23), 52 (7), 45 (17)
XXII	282 (75, $M^+$ ), 267 (52), 240 (23), 192 (55), 182 (9), 167 (10), 155 (37), 105 (100), 77 (30), 75 (35), 45 (23)
XXIII	220 (2, $M^+$ ), 205 (66), 178 (100), 136 (22), 106 (41), 84 (15), 75 (75), 51 (17), 45 (25)
XXIV	282 (10, $M^+$ ), 267 (100), 204 (9), 193 (45), 192 (36), 166 (16), 139 (9), 105 (36), 84 (12), 73 (19), 45 (17)
XXV	220 (1, $M^+$ ), 205 (37), 178 (100), 136 (7), 106 (13), 84 (15), 75 (25), 51 (13), 45 (16)
XXVI	282 (2, $M^+$ ), 267 (100), 204 (15), 192 (25), 166 (9), 139 (13), 105 (44), 84 (18), 73 (13), 45 (13)

Таким образом, разработанный нами МФК метод триметилсилилицианирования гетарилкетонов является мягким, селективным и удобным; продукты реакции выделены с выходами до 95%.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМП зарегистрированы на спектрометре Bruker WH-90/DS в  $CDCl_3$ , внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре GC-MS HP 6890 (70 эВ). ГЖХ анализ проведен на хроматографе Chrom-5 с пламенно-ионизационным детектором и стеклянной колонкой, заполненной 5% OV-101 на хромосорбе W-HP (80...100 меш), температура анализа 170...230 °C. Кетоны I, II, IV, VI, VIII—XIII (Aldrich) использовались без дополнительной очистки. 1-Фенил-2-этил-1-бутанон (III), 1-(2-фурил)-2,2,2-триаллилэтанон (V), 2-метил-1-(2-тиенил)-1-пропанон (VII) получены из ацетофенона, 2-ацетилфурана и 2-ацетилтиофена МФК алкилированием, как описано в [29].  $CsF$  прокаливали при 250 °C в течение 1 ч перед работой. Элементные анализы были невозможны из-за нестабильности продуктов XIV—XXVI.

Общая методика триметилсилилицианирования гетарилкетонов I—XIII. 1-(2-Фурил)-1-триметилсилокси-1-цианозетан (XVII). К раствору 0,22 г (2 ммоль) 2-ацетилфурана IV и 0,052 г (0,2 ммоль) 18-краун-6 в 2,5 мл сухого бензола добавляют 0,0602 г (0,4 ммоль)  $CsF$  и под аргоном 0,266 мл (2 ммоль) триметилцианосилана, перемешивают 5 ч, фильтруют через  $Al_2O_3$ . Из фильтрата отгоняют растворитель и получают продукт XVII в виде желтоватого масла. Выход 0,31 г (74%).

Аналогично получают соединения XIV—XVI, XVIII—XXVI. Характеристики полученных соединений XIV—XXVI приведены в табл. 1—3.

Авторы выражают благодарность Латвийскому совету по науке за финансовую помощь (грант № 707).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. North M. // Synlett. — 1993. — N 11. — P. 807.
2. Grunewald G. L., Brouillete W. J., Finney J. A. // Tetrah. Lett. — 1980. — Vol. 21. — P. 1219.
3. Pat. 2321497 France / Boutte D., Auroux A. // C. A. — 1978. — Vol. 88. — 37453.
4. Onaka N., Higuchi K., Sugita K., Izumi Y. // Chem. Lett. — 1989. — N 8. — P. 1393.
5. Somanathan R., Rivero I. A., Gama A., Ochoa A., Aguirre G. // Synth. Commun. — 1998. — Vol. 28. — P. 2043.
6. Ortiz de Montellano P. R., Vinson W. A. // J. Amer. Chem. Soc. — 1979. — Vol. 101. — P. 2222.
7. Lidy W., Sundermeyer W. // Chem. Ber. — 1973. — Bd 106. — S. 587.
8. Kaur H., Kaur G., Trehan S. // Synth. Commun. — 1996. — Vol. 26. — P. 1925.
9. Whitesell J. K., Apoidaca R. // Tetrah. Lett. — 1996. — Vol. 37. — P. 2525.
10. Казанцев А. В., Аверин А. Д., Лукашев Н. В., Белецкая И. П. // ЖОрХ. — 1998. — Т. 34. — С. 1495.
11. Belokon Y., Ikonnikov N., Moskalenko M., North M., Orlova S., Tarasov V., Yashkina L. // Tetrah.: Asymm. — 1996. — Vol. 7. — P. 851.
12. Belokon Y., Moskalenko M., Ikonnikov N., Yashkina L., Antonov D., Vorontsov E., Rozenberg V. // Tetrah.: Asymm. — 1997. — Vol. 8. — P. 3245.
13. Tarasov V. I., Hibbs D. E., Hursthouse M. B., Ikonnikov N. S., Abdul Malik K. M., North M., Orizu C., Belokon Y. N. // Chem. Commun. — 1998. — N 3. — P. 387.
14. Pan W., Feng X., Gong L., Hu W., Li Z., Mi A., Jiang Y. // Synlett. — 1996. — N 4. — P. 337.
15. Jiang Y., Gong L., Feng X., Hu W., Pan W., Li Z., Mi A. // Tetrahedron. — 1997. — Vol. 53. — P. 14327.
16. Hayashi M., Matsuda T., Oguni N. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1992. — N 22. — P. 3135.
17. Mori M., Imma H., Nakai T. // Tetrah. Lett. — 1997. — Vol. 38. — P. 6229.
18. Iovel I., Popelis J., Fleisher M., Lukevics E. // Tetrah.: Asymm. — 1997. — Vol. 8. — P. 1279.
19. Wada M., Takahashi T., Domae T., Fukuma T., Miyoshi N., Smith K. // Tetrah.: Asymm. — 1997. — Vol. 8. — P. 3939.
20. Corey E. J., Wang Z. // Tetrah. Lett. — 1993. — Vol. 34. — P. 4001.
21. Yang W.-B., Fang J.-M. // J. Org. Chem. — 1998. — Vol. 63. — P. 1356.
22. Abiko A., Wang G. // Tetrahedron. — 1998. — Vol. 54. — P. 11405.
23. Qian C., Zhu C., Huang T. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1998. — N 14. — P. 2131.
24. Manju K., Trehan S. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1995. — N 19. — P. 2383.
25. Goldberg Yu., Abele E., Shymanska M., Lukevics E. // J. Organomet. Chem. — 1991. — Vol. 410. — P. 127.
26. Choudary B. M., Narender N., Bhuma V. // Synth. Commun. — 1995. — Vol. 25. — P. 2829.
27. Sakai T., Kiyata K., Tsuboi S., Takeda A., Utaka M., Torii S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 1989. — Vol. 62. — P. 3537.
28. Pat. 5350696 US / Snow R. A., Delecki D. J., Shah C. R., Hollister K. R. // C. A. — 1994. — Vol. 121. — 300766.
29. Абеде Э. М., Гольдберг Ю. Ш., Попелис Ю. Ю., Шиманская М. В. // ЖОрХ. — 1990. — Т. 26, № 8. — С. 1784.

Латвийский институт органического  
синтеза, Riga LV-1006, Латвия  
e-mail: abele@osi.lanet.lv

Поступило в редакцию 08.02.99