

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ТИОФЕНОЛОВ К КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИМ ЕНИНАМ И ЕНИНОНАМ

© 2024 г. С. А. Соков^{a, b}, К. В. Гордон^a, С. С. Злотский^b, А. А. Голованов^{a, *}

^a ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет»,
Россия, 445020 Тольятти, ул. Белорусская, 14 (центральный кампус)

^b ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»,
Россия, 450064 Уфа, ул. Космонавтов, 1

*e-mail: aleksandgolovanov@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.06.2022 г.

После доработки 21.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Содержащие группы Me_3Si , Et_3Si и $t\text{-BuMe}_2\text{Si}$ пропинилиденовые производные малонового эфира и кислоты Мельдрума, как и кросс-сопряженные енины, стереоселективно присоединяют 4-метил-, 4-метокси- и 4-хлортиофенол в условиях основного катализа. При этом с высокими выходами образуются сульфанильные соединения, включающие бута-1,3-диеновый и пента-1,4-диен-3-оновый фрагменты. Продукты тиолирования ениновых производных малонового эфира и кислоты Мельдрума сохраняют группы Me_3Si , Et_3Si и $t\text{-BuMe}_2\text{Si}$, а при тиолировании 5-триалкилсилил-1-фенилпент-1-ен-4-ин-3-онов происходит десилилирование. Установлены некоторые закономерности механизмов рассматриваемых реакций, а также разработаны стереоселективные методы получения серусодержащих полиненасыщенных соединений.

Ключевые слова: кислота Мельдрума, малоновый эфир, нуклеофильное присоединение, тиофенолы, реакционная способность, стереоселективность, диены, енины, активность C-электрофилов, триалкилсилильные защитные группы

DOI: 10.31857/S0514749224010106, EDN: EMTMGC

ВВЕДЕНИЕ

Реакции кремнийсодержащих активированных ацетиленов с S-нуклеофилами и динуклеофилами применяются при получении соединений тиофенового ряда [1], 2,3-дигидропиран-4-онов [2, 3], 1,3-дитиоциклоалканов [4–10] и других соединений [11, 12]. Присутствующие в интермедиах триметил- и триэтилсилильные группы легко удаляются [13], что позволяет осуществлять дальнейшие превращения с высоким выходом и селективностью [6, 11]. Вместе с тем известно, что частичное или полное десилилирование может происходить уже на стадии взаимодействия субстрата с нуклеофилом [1, 14, 15].

Проблема хемо- и стереоселективности возникает и в синтезе на основе активированных ени-

нов, которые содержат несколько реакционных центров [16, 17]. Известно, что триметилсилилпроизводные общей формулы $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}=\text{X}$ (где $\text{X} = \text{CHCOMe}$, CHCO_2Me , CHCN , NAlk , NAr) способны присоединять тиолы и тиофенол как по двойной связи $\text{C}=\text{C}$ ($\text{C}=\text{N}$), так и по связи $\text{C}\equiv\text{C}$, причем состав и структура продуктов преимущественно зависят от природы растворителя [18–20]. 5-Триметилсилил-1-фенилпент-1-ен-4-ин-3-он при взаимодействии с NaSH в метилцеллозольве образует производное дигидро-4H-тиопиран-4-онона, причем реакция протекает с отщеплением группы Me_3Si [2, 3].

Широкие возможности синтеза электрофилов енинового типа, а также уникальные свойства ряда продуктов, полученных на их основе,

определяют актуальность изучения превращений кремнийсодержащих енинов и енинонов [16, 17]. Продукты тиолирования активированных енинов и кросс-сопряженных енинонов представляют самостоятельный интерес в качестве флуоресцентных материалов, красителей, сольватохромных и нелинейных оптических материалов [21]. Поэтому целью настоящей работы является определение факторов, влияющих на регио- и стереоселективность нуклеофильного присоединения тиофенолов к синтезированным, согласно разработанным нами методам [21, 22] енинам и енинонам, содержащим триалкилсилильные группы, и установление строения образующихся продуктов. Исследование представляет также определенный теоретический интерес в контексте применения принципа ортогональной стабильности защитных групп при планировании многостадийного синтеза [23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

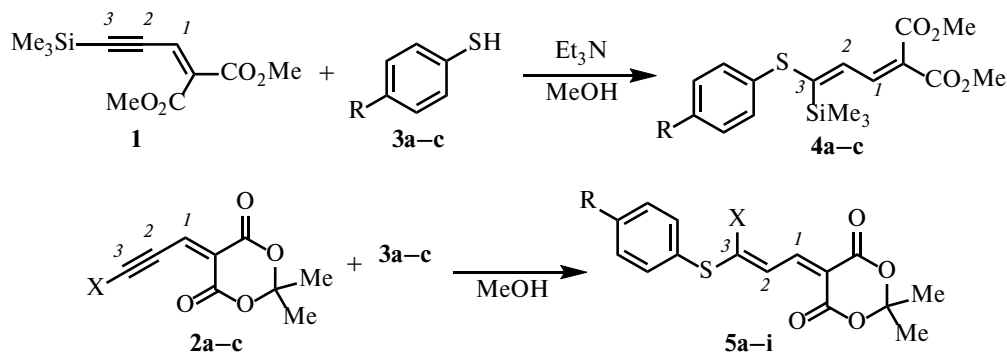
Объекты исследования — активированные енины **1**, **2a–c** получали конденсацией кремнийсодержащих α -ацетиленовых альдегидов с малоновым эфиром и кислотой Мельдрума соответственно [21, 22]. Согласно шкале Майра, данные C-электрофилы должны существенно различаться по своей активности, поскольку электрофильность арилиденовых производных кислоты Мельдрума приблизительно в 10^{11} превосходит таковую для арииденмалонатов [24, 25]. Реакцию этих соединений с *para*-замещенными тиофенолами **3a–c** проводили в метаноле при комнатной тем-

пературе — в условиях, определенных ранее [22, 26]. Действительно, взаимодействие соединений **1** и **2** с тиофенолами **3** происходит в разных условиях: производные кислоты Мельдрума **2a–c** реагируют без катализатора [22], тогда как тиолирование малоната **1** происходит лишь в присутствии каталитических количеств Et_3N (~10 мол.%). Однако неожиданным оказалось то, что из реакционных смесей тиолирования обоих типов субстратов были выделены только 1,3-диеновые сульфиды **4a–c** и **5a–i** с выходами 74–78 и 80–94% соответственно (схема 1).

Состав и структура продуктов **4** и **5** подтверждаются характеристическими дублетами при δ_{H} 7.7–8.3 и 6.1–7.7 м.д. (протоны H^1 и H^2 соответственно, $^3J_{\text{HH}} \sim 13$ Гц) и сигналами групп X (δ_{H} 0.4–1.1 м.д.) в спектрах ЯМР ^1H , отсутствием сигналов атомов углерода тройной связи в спектрах ЯМР ^{13}C , а также данными элементного анализа. К сожалению, нам не удалось однозначно установить конфигурацию связи $\text{C}^2=\text{C}^3$, однако индивидуальность выделенных стереоизомеров **4** и **5** не вызывает сомнений.

Таким образом, нуклеофильное присоединение тиофенолов **3** к соединениям **1**, **2** происходит по тройной связи с сохранением кремнийсодержащих групп X, несмотря на значительный стерический эффект, создаваемый ими [27]. Однако из предыдущих работ [21, 26] известно, что предпочтительным местом первичной атаки нуклеофила в енинах подобного типа оказывается атом C^1 двойной связи (схема 1, см. нумерацию

Схема 1



2, X = Me_3Si (a), Et_3Si (b), $t\text{-BuMe}_2\text{Si}$ (c). **3**, **4**, R = Me (a), MeO (b), Cl (c). **5**, X = Me_3Si , R = Me (a), MeO (b), Cl (c); X = Et_3Si , R = Me (d), MeO (e), Cl (f); X = $t\text{-BuMe}_2\text{Si}$, R = Me (g), MeO (h), Cl (i).

атомов). Полагаем, что аддукты тиофенолов **3** по двойной углерод-углеродной связи субстратов **1** и **2** (диметилвые эфиры 2-(1-(арилсульфанил)проп-2-ин-1-ил)малоновой кислоты и 2,2-диметил-5-(1-(арилсульфанил)проп-2-ин-1-ил)-1,3-диоксан-4,6-дионы соответственно) не удастся выделить, потому что S-нуклеофил, находящийся в равновесии с ними, чрезвычайно быстро перехватывается тройной связью [21, 26]. Логично предположить, что образование индивидуальных соединений **4** и **5** вместо смесей стереоизомеров¹ происходит из-за стерических затруднений, возникающих в переходном состоянии за счет групп X.

Попытка снятия группы Me₃Si в условиях действия K₂CO₃ в метаноле [29] не увенчалась успехом: согласно данным ГХ–МС, реакционная смесь (на примере десилилирования соединения **5c**) содержала преимущественно низкомолекулярные продукты деструкции, а также небольшое количество 4-хлортиофенола **3c**.

В этом отношении кремнийсодержащие енины **6a–c** отличаются от енинов **2**. Они, как и енин **1**, тиолируются с приемлемой скоростью только в присутствии Et₃N, однако при этом происходит отщепление группы X. В результате реакции 3 енинов **6a–c** приводят к одним и тем же индивидуальным стереоизомерам диенонов **7a–c**, при этом группа X не оказывает существенного влияния на выход продуктов **7a–c** (62–71%). Важно отметить, что количество Et₃N, добавляемого в смесь реагентов, при синтезе диенонов **7** должно быть значительно уменьшено; в противном случае происходит выделение большого количества тепла

и обугливание реакционной массы. При использовании же в качестве растворителя бензола вместо MeOH реакция не идет (схема 2).

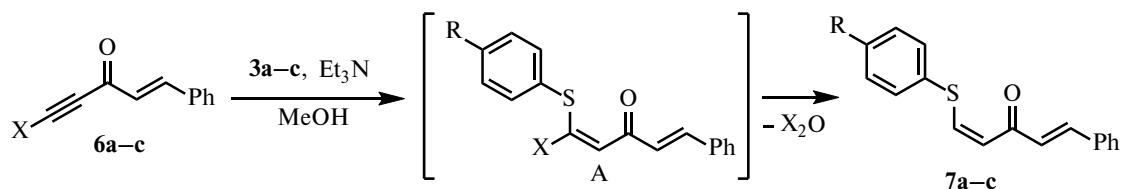
Исследование продуктов **7a–c** методом спектроскопии ЯМР показало, что, как и в предыдущих примерах, реакция протекает стереоселективно. В спектрах ЯМР ¹H соединений **7a–c** величины константы спин-спинового взаимодействия (КССВ) дублетов, соответствующих протонам H⁴ и H⁵ (δ_H 6.6–7.4 м.д., ³J_{HH} 9.5–9.7 Гц), свидетельствуют о Z-конфигурации двойной связи при сульфанильном фрагменте.

С помощью дополнительных экспериментов было изучено влияние стерического эффекта, создаваемого группой X в субстрате **6**, на выход основного диастереомера **7**. Результаты, приведенные в таблице, свидетельствуют о некотором увеличении диастереомерного соотношения при переходе от триметилсилильной к *tert*-бутилдиметилсилильной группе.

Поэтому препаративный синтез диенонов **7** выполняли на основе енинона **6c**, обеспечивающего наибольшую стереоселективность реакции.

ГХ–МС анализ реакционной смеси тиолирования енинона **6c** 4-метокситиофенолом **3b** позволил обнаружить в ней незначительное количество соединения с большим временем удерживания, в масс-спектре которого, кроме пика молекулярного иона (m/z 410), присутствуют пики с m/z 395 и 353 (см. экспериментальную часть). Данные фрагментные ионы соответствуют продуктам распада молекулы по группе *t*-BuMe₂Si. Этот факт в совокупности с результатами исследования стерео-

Схема 2



6, X = Me₃Si (a), Et₃Si (b), *t*-BuMe₂Si (c). **7**, R = Me (a), MeO (b), Cl (c).

¹ В тех же условиях присоединение тиофенолов к 1,5-диарилпент-2-ен-4-ин-1-онам [26], 2,2-диметил-5-(3-арилпроп-2-ин-1-илиден)-1,3-диоксан-4,6-дионам [22] и 1,3-диарилпроп-2-ин-1-онам [28] приводит к смесям *E*- и *Z*-изомеров аддуктов по тройной связи.

химии тиолирования субстратов **1**, **2** и **6** позволяет заключить, что реакция соединений **6** с тиофенолами идет через стадию образования кремнийсодержащих промежуточных продуктов **A**. Иными словами, расщепление связи C—Si происходит не в исходных енинонах **6**, а в промежуточных продуктах **A** (схема 2). Прочность связи C—Si в аддуктах **4** и **5**, по-видимому, обусловлена мощным электроноакцепторным влиянием 2 группировок C(O)O. Это подтверждается ранее известными результатами [18]: так, метиловый эфир 5-триметилсилилпент-2-ен-4-иновой кислоты, содержащий, как и ениноны **6**, одну электроноакцепторную группу, реагирует с MeSH (растворитель — MeOH с добавкой MeONa) при комнатной температуре с полным отщеплением группы Me₃Si.

Наконец, мы оценили относительную активность субстратов **1**, **2**, **6** в модельной реакции с *n*-тиокрезолом **3a** методом конкурирующих реакций. Вследствие огромной разницы скоростей реакций соединений **1**, **6** и **2** нам не удалось точно измерить их относительные константы. Тем не менее, согласно полученным данным, реакционная способность рассматриваемых акцепторов Михаэля возрастает в ряду соединений **6c** < **6b** < **1** < **6a** << **2c** < **2b** < **2a**, что соответствует результатам препаративных экспериментов.

Следует отметить, что диены **5** и **7** представляют собой яркоокрашенные игольчатые кристаллы, а соединения **4** — практически бесцветные вещества. В УФ спектрах поглощения соединений **4** длинноволновый максимум гипсохромно смещен

по сравнению с соединениями **7** на 60–70 нм, что свидетельствует об отсутствии сопряжения в диеновой системе. Сульфанильные производные **4**, **5** и **7** не дают видимой флуоресценции. Очевидно, это связано с особенностями их строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C растворов исследуемых соединений в CDCl₃ зарегистрированы на приборе "Bruker AVANCE III 400" (США) при рабочих частотах 400.13 и 101.61 МГц соответственно при 25°С; в качестве внутреннего стандарта использовали сигналы протонов и атомов углерода дейтерированного растворителя (δ_H 7.26 м.д. и δ_C 77.16 м.д. соответственно). ИК спектры получены на спектрометре "Shimadzu IRTracer-100" (Япония) для образцов в таблетках KBr или для тонкого слоя жидкости между пластинок KBr (соединения **1**, **6b**). УФ спектры записаны на спектрофотометре "Shimadzu UV-2600" (Япония) для растворов в метаноле. Масс-спектры ЭУ (при 70 эВ) регистрировали на хроматомасс-спектрометре "Shimadzu GCMSQP2010Ultra" (Япония) с капиллярной колонкой Rtx-5MS¹. Количественный микроанализ на C, H, S, Si выполняли согласно методикам [30, 31]. Температуры плавления веществ измерены в открытых капиллярах и не исправлены.

Состав реакционных смесей (в том числе в кинетическом эксперименте) и чистоту выделенных продуктов определяли методом ГЖХ на хроматографе "Кристаллюкс 4000М" (Россия) с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой (25 м × 0.33 мм × 0.5 мкм), содержащей

Таблица. Влияние кремнийсодержащей группы (X) в субстрате **6** на диастереомерное соотношение (*dr*) продукта реакции **7**

Енинон		Тиофенол	Основной геометрический изомер*	<i>dr</i> , %
соединение	X			
6a	Me ₃ Si	3a	<i>Z</i> - 7a	91
6b	Et ₃ Si			95
6c	<i>t</i> -BuMe ₂ Si			96
6a	Me ₃ Si	3c	<i>Z</i> - 7c	97
6b	Et ₃ Si			98
6c	<i>t</i> -BuMe ₂ Si			99

* Минорные 1*E*,4*E*-изомеры идентифицированы в реакционной смеси на основании идентичности их масс-спектров (ГХ-МС).

¹ Масс-спектры зарегистрированы для соединений **1–3**, **7**; продукты **5**, **6** разлагаются в инжекторе хроматомасс-спектрометра (300°С).

100%-ный полидиметилсилоксан в качестве неподвижной фазы; газ-носитель — гелий. Анализ методом ТСХ выполняли на пластинах Sorbfil, используя в качестве элюента смеси ЕОАс—петролейный эфир (1 : 5); хроматограммы проявляли в парах I_2 .

Триалкилхлорсиланы и тиофенолы **3a–c** производства "Acros Organics" (Германия) применяли без дополнительной очистки. Литиирование алкинов проводили 2.5 М раствором *n*-BuLi в гексане ("Sigma Aldrich", Германия). Кремнийсодержащие α -ацетиленовые альдегиды синтезировали по реакции соответствующих ацетиленидов лития с ДМФА [32].

Предшественники этих альдегидов и кросс-сопряженных енинонов **3** — триалкилэтинилсиланы — получали алкилированием $HC\equiv CMgCl$ триалкилхлорсиланами [33]. Физические характеристики полученных соединений совпадали с приведенными в литературе [8, 34, 35].

Диметилловый эфир 2-(3-(триметилсилил)проп-2-ин-1-илиден)малоновой кислоты (1) [36]. Смесь 4.17 г (33 ммоль) триметилсилилпропиналя, 11.7 г (0.089 моль) диметилмалоната и 5 мл As_2O нагревали на масляной бане при 120°C в течение 1 ч, после чего перегоняли в вакууме. Выход 6.85 г (86%), бесцветная жидкость, т.кип. 139–140°C (8 мм рт.ст.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2122 сл ($C\equiv C$), 1749 с, 1732 с ($C=O$), 1605 с ($C=C$). Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 0.19 с (9H, Me_3Si), 3.78 с (3H, CO_2Me), 3.82 с (3H, CO_2Me), 6.83 с (1H, $HC=C$). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: –0.6 (Me_3Si), 52.3 (OMe), 52.7 (OMe), 98.8 ($C\equiv C$), 112.6 ($C=C$), 125.0 ($C=C$), 135.9 ($C=C$), 163.4 ($C=O$), 164.4 ($C=O$). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$, %): 240 [M]⁺ (2), 225 (85), 209 (71), 195 (47), 181 (18), 166 (11), 151 (10), 129 (71), 113 (50), 105 (100), 89 (73), 83 (21), 59 (39), 43 (14). Найдено, %: C 55.12; H 6.89; Si 11.51. $C_{11}H_{16}O_4Si$. Вычислено, %: C 54.97; H 6.71; Si 11.69.

Кремнийсодержащие ениновые производные кислоты Мельдрума 2a–c. Общая методика. К охлажденной до 5°C смеси 2.88 г (20 ммоль) тонко измельченной кислоты Мельдрума и 20 ммоль соответствующего кремнийсодержащего α -ацетиленового альдегида в 7 мл метанола при перемешивании прибавляли 15–20 мг (0.15–0.20 ммоль)

Et_3N . Через 20–30 мин выпадал осадок, после чего смесь охлаждали до –10°C и отделяли продукт: фильтрованием кристаллов соединений **2a,c** или декантацией в случае соединения **2b** (вязкое масло). Продукт растворяли в 50 мл E_2O и промывали раствор красного цвета водой (2–3 раза), пока органический слой не становился светло-желтым. Эфирный раствор сушили над Na_2SO_4 , растворитель удаляли на роторном испарителе.

2,2-Диметил-5-[3-(триметилсилил)проп-2-ин-1-илиден]-1,3-диоксан-4,6-дион (2a). Выход 4.40 г (87%), бесцветные иглы, т.пл. 60–61°C (петролейный эфир). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2131 сл ($C\equiv C$), 1738 о.с ($C=O$), 1597 о.с. ($C=C$). Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 0.26 с (9H, Me_3Si), 1.72 с (6H, $СMe_2$), 7.45 с (1H, $HC=C$). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: –0.8 (Me_3Si), 27.8 (Me), 100.8 ($C\equiv C$), 105.1 ($C=C$), 124.4, 127.2 ($C=C$), 136.6 ($C=C$), 158.0 ($C=O$), 161.3 ($C=O$). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$, %): 252 [M]⁺ (0.1), 195 (14), 166 (52), 135 (80), 122 (84), 107 (100), 79 (15), 43 (39). Найдено, %: C 57.14; H 6.51; Si 11.16. $C_{12}H_{16}O_4Si$. Вычислено, %: C 57.12; H 6.39; Si 11.13.

2,2-Диметил-5-[3-(триэтилсилил)проп-2-ин-1-илиден]-1,3-диоксан-4,6-дион (2b). Выход 4.95 г (84%), вязкое масло желтого цвета. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2127 сл ($C\equiv C$), 1771 с, 1771 о.с ($C=O$), 1593 о.с. ($C=C$). Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 0.69 к (6H, $SiCH_2Me$, $^3J_{HH}$ 7.7 Гц), 1.01 т (9H, $SiCH_2Me$, $^3J_{HH}$ 7.7 Гц), 1.71 с (6H, $СMe_2$), 7.47 с (1H, $HC=C$). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 3.9 ($SiCH_2Me$), 7.3 ($SiCH_2Me$), 27.8 (Me), 102.0 ($C\equiv C$), 105.0 ($C=C$), 124.3, 125.9 ($C=C$), 136.7 ($C=C$), 157.9 ($C=O$), 161.4 ($C=O$). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$, %): 294 [M]⁺ (0.1), 221 (11), 208 (16), 163 (100), 135 (66), 107 (25), 91 (11), 79 (34), 43 (17). Найдено, %: C 61.37; H 7.82; Si 9.31. $C_{15}H_{22}O_4Si$. Вычислено, %: C 61.19; H 7.53; Si 9.54.

5-(3-(трет-Бутилдиметилсилил)проп-2-ин-1-илиден)-2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-дион (2c). Выход 4.66 г (79%), бесцветные иглы, т.пл. 84–85°C (петролейный эфир). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2133 сл ($C\equiv C$), 1761 с, 1726 с ($C=O$), 1585 о.с. ($C=C$). Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: 0.23 с (6H, *t*-Bu- Me_2Si), 1.00 с (9H, *t*-Bu- Me_2Si), 1.71 с (6H, $СMe_2$), 7.50 с (1H, $HC=C$). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $CDCl_3$), δ , м.д.: –5.2 (Me_3CSiMe_2), 16.8 (Me_3C-

SiMe₂), 26.0 (Me₃CSiMe₂), 27.9 (CMe₂), 101.4 (C≡C), 105.1 (C≡C), 124.4, 126.6 (C=C), 136.8 (C=C), 157.9 (C=O), 161.4 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 193 (11), 179 (20), 152 (15), 135 (100), 107 (29), 79 (10), 57 (11), 43 (32). Найдено, %: С 61.14; Н 7.63; Si 9.62. C₁₅H₂₂O₄Si. Вычислено, %: С 61.19; Н 7.53; Si 9.54.

Кремнийсодержащие кросс-сопряженные енины 6а–с. Общая методика. К охлажденному до –70°С раствору 0.1 моль триалкилсилилацетиленида лития, полученному согласно методике [32, стр. 42] из 0.105 моль соответствующего триалкилсилилацетилена в 70 мл абс. ТГФ и 40 мл (0.1 моль) 2.5 М раствора BuLi в гексане, при перемешивании в атмосфере аргона прибавляли по каплям раствор 12.5 г (0.095 моль) свежеперегнанного (*E*)-коричного альдегида в 40 мл абс. ТГФ с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше –62°С. Затем давали реакционной смеси постепенно нагреться до 5–10°С и при интенсивном перемешивании прибавляли к ней 100 мл 10%-го раствора NH₄Cl. Органический слой отделяли, а водный слой трижды экстрагировали по 80 мл Et₂O. После двукратного промывания водой (по 50 мл) объединенную органическую фазу сушили над Na₂SO₄, растворитель отгоняли на ротормном испарителе. Остаток растворяли в 350 мл CH₂Cl₂ и прибавляли к нему 181 г (2.08 моль) активного MnO₂, приготовленного согласно методике [37]. Через 1.5 ч отфильтровывали MnO₂ и многократно промывали осадок на фильтре небольшими порциями CH₂Cl₂ (суммарно 650–700 мл). Жидкость дополнительно фильтровали через фильтр «синяя лента» для удаления тонкодисперсного MnO₂, после чего растворитель отгоняли на ротормном испарителе. В случае синтеза соединений **6а,с** остаток перегоняли в вакууме. Продукт **6б** нагревали 4 ч на водяной бане в вакууме (30 мм рт.ст.), после чего содержание целевого соединения в нем составляло 94% (ГЖХ).

(E)-5-(Триметилсилил)-1-фенилпент-1-ен-4-ин-3-он (6а). Выход 17.8 г (78%), светло-желтая вязкая жидкость, т.кип. 173–175°С (9 мм рт.ст.). ИК спектр, ν , см^{–1}: 2156 сл (C≡C), 1654 с (C=O). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 0.34 с (9H, Me₃Si), 6.81 д (1H, H², ³J_{HH} 16.1 Гц), 7.44–7.47 м (3H, H_{аром.}), 7.58–7.62 м (2H, H_{аром.}), 7.86 д (1H, H¹, ³J_{HH} 16.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃),

δ , м.д.: –0.64 (Me₃Si), 98.7 (C⁴), 100.7 (C⁵), 128.3, 128.7, 129.1, 131.2, 134.1, 148.9, 178.0 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 228 [$M - 1$]⁺ (100), 213 (44), 198 (17), 185 (64), 169 (10), 155 (11), 139 (16), 131 (11), 106 (32), 92 (11), 83 (31), 73 (32), 43 (16). Найдено, %: С 73.59; Н 7.21; Si 12.22. C₁₄H₁₆OSi. Вычислено, %: С 73.63; Н 7.06; Si 12.30.

(E)-1-Фенил-5-(триэтилсилил)пент-1-ен-4-ин-3-он (6б). Выход 14.9 г (55%), темно-желтая вязкая жидкость. ИК спектр, ν , см^{–1}: 2155 сл (C≡C), 1655 с (C=O). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 0.74 к (6H, SiCH₂Me, ³J_{HH} 7.8 Гц), 1.07 т (9H, SiCH₂Me, ³J_{HH} 7.7 Гц), 6.78 д (1H, H², ³J_{HH} 16.1 Гц), 7.41–7.43 м (3H, H_{аром.}), 7.53–7.56 м (2H, H_{аром.}), 7.88 д (1H, H¹, ³J_{HH} 16.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 4.1 (SiCH₂Me), 7.5 (SiCH₂Me), 96.9 (C⁴), 101.9 (C⁵), 128.5, 128.7, 129.2, 131.3, 134.1, 149.0, 178.1 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 270 [M]⁺ (60), 241 (72), 213 (51), 199 (18), 185 (87), 155 (13), 141 (100), 131 (25), 115 (17), 103 (37), 92 (35), 77 (24), 55 (25). Найдено, %: С 75.73; Н 8.45; Si 10.21. C₁₇H₂₂OSi. Вычислено, %: С 75.50; Н 8.20; Si 10.38.

(E)-1-Фенилпент-5-(трет-бутилдиметилсилил)-1-ен-4-ин-3-он (6с). Выход 21.4 г (79%), светло-желтая жидкость, т.кип. 190–191°С (8 мм рт.ст.). ИК спектр, ν , см^{–1}: 2151 сл (C≡C), 1655 с (C=O). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 0.26 с (6H, *t*-BuMe₂Si), 1.05 с (9H, *t*-BuMe₂Si), 6.78 д (1H, H², ³J_{HH} 16.1 Гц), 7.42–7.44 м (3H, H_{аром.}), 7.54–7.56 м (2H, H_{аром.}), 7.88 д (1H, H¹, ³J_{HH} 16.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: –5.0 (Me₃CSiMe₂), 16.7 (Me₃CSiMe₂), 26.1 (Me₃CSiMe₂), 97.3 (C⁴), 101.4 (C⁵), 128.4, 128.7, 129.1, 131.3, 134.0, 149.0, 177.9 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 270 [M]⁺ (10), 255 (10), 214 (84), 199 (51), 185 (100), 166 (14), 141 (17), 131 (16), 103 (32), 83 (36), 77 (20), 57 (10). Найдено, %: С 75.28; Н 8.49; Si 10.51. C₁₇H₂₂OSi. Вычислено, %: С 75.50; Н 8.20; Si 10.38.

Тиолирование енина 1. Общая методика. К раствору 480 мг (2 ммоль) енина **1** и 2 ммоль соответствующего тиофенола **4а–с** в 3 мл MeOH при перемешивании прибавляли 20 мг (0.2 ммоль, 10 мол.%) Et₃N. Реакционную массу перемешивали 2 ч, отфильтровывали выпавшие кристаллы продукта **4**, промывали их 1 мл холодного MeOH и сушили на воздухе.

Диметиловый эфир 2-[3-(4-метилфенилсульфанил)-3-(триметилсилил)аллилиден]малоновой кислоты (4a). Выход 540 мг (74%), бесцветные иглы, т.пл. 74–75°C (из MeOH–H₂O). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1722 о.с (C=O), 1593 с (C=C). УФ спектр (MeOH), $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ): 222 (4.50), 351 (4.29). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 0.42 с (9H, Me₃Si), 2.41 с (3H, 4-MeC₆H₄), 3.45 с (3H, CO₂Me), 3.77 с (3H, CO₂Me), 6.20 д (1H, H², ³J_{HH} 12.9 Гц), 7.26–7.35 м (4H, H_{аром.}), 7.75 д (1H, H³, ³J_{HH} 12.9 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 0.2 (Me₃Si), 21.3 (4-MeC₆H₄), 51.6 (OMe), 52.3 (OMe), 119.6, 126.4, 126.6, 130.5, 135.5, 139.8, 141.6, 165.4 (C=O), 165.7 (C=O). Найдено, %: C 59.22; H 6.71; S 8.88; Si 7.59. C₁₈H₂₄O₄SSi. Вычислено, %: C 59.31; H 6.64; S 8.79, Si 7.70.

Диметиловый эфир 2-[3-[(4-метоксифенил)сульфанил]-3-(триметилсилил)аллилиден]малоновой кислоты (4b). Выход 593 мг (78%), бесцветные иглы, т.пл. 76–77°C (из MeOH–H₂O). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1722 с (C=O), 1591 с (C=C). УФ спектр (MeOH), $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ): 214 (4.45), 328 (4.56). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 0.41 с (9H, Me₃Si), 3.47 с (3H, 4-MeOC₆H₄), 3.76 с (3H, CO₂Me), 3.84 с (3H, CO₂Me), 6.17 д (1H, H², ³J_{HH} 12.9 Гц), 6.98 д (2H, H_{аром.}, ³J_{HH} 8.8 Гц), 7.36 д (2H, H_{аром.}, ³J_{HH} 8.8 Гц), 7.74 д (1H, H³, ³J_{HH} 12.9 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 0.1 (Me₃Si), 51.7 (CO₂Me), 52.2 (CO₂Me), 55.4 (4-MeOC₆H₄), 115.3, 119.5, 120.5, 126.3, 137.1, 141.6, 160.8, 163.9, 165.4 (C=O), 165.7 (C=O). Найдено, %: C 56.88; H 6.43; S 8.50; Si 7.36. C₁₈H₂₄O₅SSi. Вычислено, %: C 56.81; H 6.36; S 8.43, Si 7.38.

Диметиловый эфир 2-[3-(триметилсилил)-3-[(4-хлорфенил)сульфанил]аллилиден]малоновой кислоты (4c). Выход 578 мг (75%), бесцветные иглы, т.пл. 97–98°C (из MeOH–H₂O). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1722 с (C=O), 1587 с (C=C). УФ спектр (MeOH), $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ): 224 (4.21), 347 (4.27). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 0.40 с (9H, Me₃Si), 3.50 с (3H, CO₂Me), 3.76 с (3H, CO₂Me), 6.16 д (1H, H², ³J_{HH} 12.8 Гц), 7.35–7.38 м (2H, H_{аром.}), 7.39–7.42 м (2H, H_{аром.}), 7.70 д (1H, H³, ³J_{HH} 12.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 0.08 с (9H, Me₃Si), 51.8 (OMe), 52.3 (OMe), 120.5, 126.9, 128.7, 129.9, 136.0, 136.9, 141.1, 161.7, 165.2 (C=O), 165.5 (C=O). Найдено, %: C 52.88;

H 5.71; Si 7.18. C₁₇H₂₁ClO₄SSi. Вычислено, %: C 53.04; H 5.50; Si 7.30.

Тиолирование кремнийсодержащих енинонов ба–с. Общая методика. Эксперимент проводили с теми же количествами исходных веществ аналогично прописи, приведенной для енина **1**, с той лишь разницей, что Et₃N вносили в раствор реагентов на кончике капилляра.

(1E,4Z)-5-(4-Метилфенилсульфанил)-1-фенилпента-1,4-диен-3-он (7a). Получен из енина **6с**. Выход 398 мг (71%), светло-желтые иглы, т.пл. 108–109°C (из MeOH–H₂O). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1647 с (C=O), 1599 с (C=C). УФ спектр (MeOH), $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ): 219 (4.14), 310 (4.13), 358 (4.36). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 2.39 с (3H, 4-MeC₆H₄), 6.67 д (1H, H⁴, ³J_{HH} 9.6 Гц), 6.90 д (1H, H², ³J_{HH} 16.0 Гц), 7.21 д (2H, H_{аром.}, ³J_{HH} 7.8 Гц), 7.39–7.45 м (6H, H_{аром.} + H⁵), 7.58–7.61 м (2H, H_{аром.}), 7.69 д (1H, H¹, ³J_{HH} 16.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 21.2 (Me), 119.5, 126.6, 128.3, 128.9, 130.1, 130.3, 131.0, 133.9, 134.9, 138.5, 142.5, 151.6, 187.9 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 280 [M]⁺ (26), 203 (23), 189 (15), 181 (46), 173 (44), 157 (30), 124 (61), 115 (17), 103 (90), 91 (50), 77 (100), 65 (15), 51 (27), 45 (29), 39 (12). Найдено, %: C 77.16; H 5.98; S 11.34. C₁₈H₁₆OS. Вычислено, %: C 77.11; H 5.75; S 11.43.

(1E,4Z)-5-(4-Метоксифенилсульфанил)-1-фенилпента-1,4-диен-3-он (7b). Получен из енина **6с**. Выход 368 мг (62%), светло-желтые иглы, т.пл. 92–94°C (из MeOH–H₂O). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1628 с (C=O), 1599 с (C=C). УФ спектр (MeOH), $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ): 226 (4.14), 305 (4.16), 357 (4.38). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 3.83 с (3H, 4-MeOC₆H₄), 6.63 д (1H, H⁴, ³J_{HH} 9.7 Гц), 6.89 д (1H, H², ³J_{HH} 16.0 Гц), 6.93 д (2H, H_{аром.}, ³J_{HH} 8.8 Гц), 7.37 д (1H, H⁵, ³J_{HH} 9.6 Гц), 7.38–7.42 м (3H, H_{аром.}), 7.46 д (2H, H_{аром.}, ³J_{HH} 8.8 Гц), 7.55–7.63 м (2H, H_{аром.}), 7.68 д (1H, H¹, ³J_{HH} 16.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 55.4 (MeO), 114.2, 119.2, 126.6, 128.1, 128.3, 128.9, 130.3, 133.1, 134.9, 142.4, 152.7, 160.0, 187.9 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 296 [M]⁺ (24), 219 (15), 197 (32), 197 (32), 187 (12), 173 (25), 157 (21), 150 (18), 140 (95), 125 (37), 103 (100), 96 (23), 71 (96), 63 (15), 51 (27). Найдено, %: C 72.91; H 5.60; S 10.76. C₁₈H₁₆O₂S. Вычислено, %: C 72.95; H 5.44; S 10.82.

1-(трет-Бутилдиметилсилил)-1-[(4-метоксифенил)сульфанил]-5-фенилпента-1,4-диен-3-он (A, C₂₄H₃₀O₂SSi). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 410 [M]⁺ (2), 395 (10), 353 (92), 279 (10), 207 (20), 131 (100), 103 (96), 73 (77).

(1E,4E)-5-Фенил-1-[(4-хлорфенил)сульфанил]пента-1,4-диен-3-он (7с). Получен из енинаона 6с. Выход 385 мг (64%), светло-желтые иглы, т.пл. 105–106°C (из MeOH–H₂O). ИК спектр, ν , см^{–1}: 1628 с (C=O), 1599 с (C=C). УФ спектр (MeOH), $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lgε): 215 (4.50), 319 (4.20), 353 (4.45). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 6.70 д (1H, H², ³J_{HH} 9.5 Гц), 6.89 д (1H, H⁴, ³J_{HH} 16.0 Гц), 7.35–7.37 м (3H, H_{аром.}), 7.39–7.41 м (3H, H_{аром.} + H¹), 7.44–7.46 м (2H, H_{аром.}), 7.57–7.60 м (2H, H_{аром.}), 7.68 д (1H, H⁵, ³J_{HH} 16.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 120.1, 126.4, 128.4, 129.0, 129.5, 130.5, 132.2, 134.5, 134.8, 135.9, 142.8, 149.8, 188.0 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 300 [M]⁺ (19), 223 (17), 201 (28), 189 (16), 173 (46), 156 (54), 143 (26), 128 (74), 115 (12), 108 (38), 103 (100), 77 (99), 63 (13), 51 (32). Найдено, %: C 67.75; H 4.51. C₁₇H₁₃ClOS. Вычислено, %: C 67.88; H 4.36.

Тиолирование кремнийсодержащих ениновых производных кислоты Мельдрума 2а–с. Общая методика. К раствору 2 ммоль субстрата 2а–с в 2 мл MeOH прибавляли 2 ммоль соответствующего тиофенола 3а–с. Реакционную массу перемешивали 12 ч, после чего отфильтровывали выпавшие кристаллы продукта 5, промывали их 1 мл холодного MeOH и сушили на воздухе.

2,2-Диметил-5-{3-[(4-метилфенил)сульфанил]-3-[триметилсилил]аллилиден}-1,3-диоксан-4,6-дион (5а). Выход 682 мг (91%), желтые иглы, т.пл. 177–178°C (из MeOH–H₂O). ИК спектр, ν , см^{–1}: 1709 с (C=O), 1593 о.с (C=C). УФ спектр (MeOH), $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lgε): 221 (4.33), 407 (4.43). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 0.49 с (9H, Me₃Si), 1.66 с (6H, CMe₂), 2.42 с (3H, 4-MeC₆H₄), 7.31–7.37 м (4H, H_{аром.}), 7.58 д (1H, H², ³J_{HH} 13.2 Гц), 8.30 д (1H, H¹, ³J_{HH} 13.3 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 0.5 (Me₃Si), 21.5 (4-MeC₆H₄), 27.6 (CMe₂), 104.1, 105.1, 125.3, 128.0, 131.0, 134.5, 140.8, 152.3, 152.3, 160.7 (C=O), 163.7 (C=O). Найдено, %: C 60.79; H 6.69; S 8.79; Si 7.29. C₁₉H₂₄O₄SSi. Вычислено, %: C 60.61; H 6.42; S 8.51; Si 7.46.

2,2-Диметил-5-{3-[(4-метоксифенил)сульфанил]-3-(триметилсилил)аллилиден}-1,3-диоксан-4,6-дион (5b). Выход 712 мг (94%), оранжевые иглы, т.пл. 170–171°C (из MeOH–H₂O). ИК спектр, ν , см^{–1}: 1713 с (C=O), 1553 о.с (C=C). УФ спектр (MeOH), $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lgε): 231 (4.25), 409 (4.31). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 0.48 с (9H, Me₃Si), 1.66 с (6H, CMe₂), 3.84 с (3H, Me), 7.02 д (2H, H_{аром.}, ³J_{HH} 8.7 Гц), 7.38 д (2H, H_{аром.}, ³J_{HH} 8.8 Гц), 7.56 д (1H, H², ³J_{HH} 13.2 Гц), 8.30 д (1H, H¹, ³J_{HH} 13.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 0.4 (Me₃Si), 27.6 (CMe₂), 55.4 (4-MeOC₆H₄), 104.1, 105.0, 115.8, 119.2, 128.0, 136.1, 152.2, 160.7, 161.3 (C=O), 163.7 (C=O). Найдено, %: C 57.91; H 6.34; S 8.18; Si 7.22. C₁₉H₂₄O₅SSi. Вычислено, %: C 58.14; H 6.16; S 8.17; Si 7.15.

2,2-Диметил-5-{3-(триметилсилил)-3-[(4-хлорфенил)сульфанил]аллилиден}-1,3-диоксан-4,6-дион (5с). Выход 707 мг (90%), желтые иглы, т.пл. 187–188°C (из MeOH–H₂O). ИК спектр, ν , см^{–1}: 1709 с (C=O), 1557 о.с (C=C). УФ спектр (MeOH), $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lgε): 212 (4.43), 400 (4.44). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 0.49 с (9H, Me₃Si), 1.68 с (6H, CMe₂), 7.43 д (2H, H_{аром.}, ³J_{HH} 8.1 Гц), 7.50 д (2H, H_{аром.}, ³J_{HH} 8.2 Гц), 7.57 д (1H, H², ³J_{HH} 13.2 Гц), 8.29 д (1H, H¹, ³J_{HH} 13.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 0.4 (Me₃Si), 27.6 (CMe₂), 104.3, 106.0, 127.3, 128.1, 130.4, 136.0, 136.9, 152.0, 160.6 (C=O), 163.5 (C=O). Найдено, %: C 54.33; H 5.45; Si 7.13. C₁₈H₂₁ClO₄SSi. Вычислено, %: C 54.46; H 5.33; Si 7.08.

2,2-Диметил-5-{3-[(4-метилфенил)сульфанил]-3-(триэтилсилил)аллилиден}-1,3-диоксан-4,6-дион (5d). Выход 712 мг (85%), оранжевые иглы, т.пл. 88–89°C (из MeOH–H₂O). ИК спектр, ν , см^{–1}: 1709 с (C=O), 1557 о.с (C=C). УФ спектр (MeOH), $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lgε): 222 (4.11), 413 (4.14). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 0.98–1.02 м (6H, SiCH₂Me), 1.05–1.10 м (9H, SiCH₂Me), 1.66 с (6H, CMe₂), 2.42 с (3H, 4-MeC₆H₄), 7.33–7.37 м (4H, H_{аром.}), 7.66 д (1H, H², ³J_{HH} 13.2 Гц), 8.25 д (1H, H¹, ³J_{HH} 13.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 4.8 (SiCH₂Me), 7.3 (SiCH₂Me), 21.5 (4-MeC₆H₄), 27.6 (CMe₂), 104.1, 105.1, 125.3, 128.0, 131.0, 134.5, 140.8, 152.3, 152.3, 160.7 (C=O), 163.7 (C=O). Найдено, %: C 63.12; H 7.36; S 7.46; Si 6.59. C₂₂H₃₀O₄SSi. Вычислено, %: C 63.12; H 7.22; S 7.66; Si 6.71.

2,2-Диметил-5-{3-[(4-метоксифенил)сульфанил]-3-(триэтилсилил)аллилиден}-1,3-диоксан-4,6-дион (5e). Выход 723 мг (84%), желто-оранжевые иглы, т.пл. 97–98°C (из MeOH–H₂O). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1713 с (C=O), 1555 о.с (C=C). УФ спектр (MeOH), $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ): 231 (4.20), 409 (4.31). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 0.96–1.02 м (6H, SiCH₂Me), 1.06–1.10 м (9H, SiCH₂Me), 1.66 с (6H, CMe₂), 3.86 с (3H, 4-MeOC₆H₄), 7.03 д (2H, H_{аром.}, ³J_{HH} 8.8 Гц), 7.38 д (2H, H_{аром.}, ³J_{HH} 8.8 Гц), 7.65 д (1H, H², ³J_{HH} 13.1 Гц), 8.25 д (1H, H¹, ³J_{HH} 13.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 4.8 (SiCH₂Me), 7.3 (SiCH₂Me), 27.6 (CMe₂), 55.4 (4-MeOC₆H₄), 104.1, 104.9, 115.8, 119.5, 128.9, 136.2, 152.2, 160.8, 161.3 (C=O), 163.8 (C=O). Найдено, %: C 60.91; H 7.02; S 7.47; Si 6.43. C₂₂H₃₀O₅SSi. Вычислено, %: C 60.80; H 6.96; S 7.38; Si 6.46.

2,2-Диметил-5-{3-[(4-хлорфенил)сульфанил]-3-(триэтилсилил)аллилиден}-1,3-диоксан-4,6-дион (5f). Выход 711 мг (81%), желтые иглы, т.пл. 104–106°C (из MeOH–H₂O). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1713 с (C=O), 1647, 1560 о.с (C=C). УФ спектр (MeOH), $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ): 226 (4.58), 408 (4.29). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 0.96–1.02 м (6H, SiCH₂Me), 1.06–1.10 м (9H, SiCH₂Me), 1.68 с (6H, CMe₂), 7.43 д (2H, H_{аром.}, ³J_{HH} 8.5 Гц), 7.50 д (2H, H_{аром.}, ³J_{HH} 8.5 Гц), 7.65 д (1H, H², ³J_{HH} 13.1 Гц), 8.24 д (1H, H¹, ³J_{HH} 13.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 4.8 (SiCH₂Me), 7.3 (SiCH₂Me), 27.6 (CMe₂), 104.3, 105.9, 129.0, 130.4, 136.1, 136.9, 152.0, 160.7 (C=O), 163.6 (C=O). Найдено, %: C 57.32; H 6.47; Si 6.35. C₂₁H₂₇ClO₄SSi. Вычислено, %: C 57.45; H 6.20; Si 6.40.

2,2-Диметил-5-{3-(трет-бутилдиметилсилил)-3-[(4-метилфенил)сульфанил]аллилиден}-1,3-диоксан-4,6-дион (5g). Выход 679 мг (81%), желтые иглы, т.пл. 116–117°C (из MeOH–H₂O). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1721 с (C=O), 1558 о.с (C=C). УФ спектр (MeOH), $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ): 222 (4.60), 412 (4.21). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 0.51 с (6H, *t*-BuMe₂Si), 1.05 с (9H, *t*-BuMe₂Si), 1.66 с (6H, CMe₂), 2.44 с (3H, 4-MeC₆H₄), 7.32–7.38 м (4H, H_{аром.}), 7.69 д (1H, H², ³J_{HH} 13.2 Гц), 8.26 д (1H, H¹, ³J_{HH} 13.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: –3.1 (Me₃CSiMe₂), 17.9 (Me₃CSiMe₂), 21.5 (4-MeC₆H₄), 26.9 (Me₃CSiMe₂), 27.6 (CMe₂), 104.1, 105.0, 125.7, 129.4, 131.0, 134.6, 140.8, 153.5, 160.8

(C=O), 163.7 (C=O). Найдено, %: C 63.15; H 7.32; S 7.54; Si 6.60. C₂₂H₃₀O₄SSi. Вычислено, %: C 63.12; H 7.22; S 7.66; Si 6.71.

2,2-Диметил-5-{3-(трет-бутилдиметилсилил)-3-[(4-метоксифенил)сульфанил]аллилиден}-1,3-диоксан-4,6-дион (5h). Выход 670 мг (81%), оранжевые иглы, т.пл. 124–125°C (из MeOH–H₂O). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1717 с (C=O), 1560 о.с (C=C). УФ спектр (MeOH), $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ): 232 (4.22), 414 (4.18). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 0.50 с (6H, *t*-BuMe₂Si), 1.04 с (9H, *t*-BuMe₂Si), 1.66 с (6H, CMe₂), 3.86 с (3H, 4-MeOC₆H₄), 7.02–7.06 м (2H, H_{аром.}), 7.36–7.40 м (2H, H_{аром.}), 7.68 д (1H, H², ³J_{HH} 13.2 Гц), 8.25 д (1H, H¹, ³J_{HH} 13.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: –3.1 (Me₃C-SiMe₂), 17.9 (Me₃CSiMe₂), 26.9 (Me₃CSiMe₂), 27.6 (CMe₂), 55.4 (4-MeOC₆H₄), 104.1, 105.0, 115.8, 119.7, 129.4, 136.2, 153.4, 160.8, 161.4 (C=O), 163.7 (C=O). Найдено, %: C 60.66; H 7.17; S 7.14; Si 6.26. C₂₂H₃₀O₅SSi. Вычислено, %: C 60.80; H 6.96; S 7.38; Si 6.46.

2,2-Диметил-5-{3-(трет-бутилдиметилсилил)-3-[(4-хлорфенил)сульфанил]аллилиден}-1,3-диоксан-4,6-дион (5i). Выход 741 мг (86%), желтые иглы, т.пл. 120–121°C (из MeOH–H₂O). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1719 с (C=O), 1566 о.с (C=C). УФ спектр (MeOH), $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (lg ϵ): 213 (4.40), 403 (4.35). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 0.50 с (6H, *t*-BuMe₂Si), 1.04 с (9H, *t*-BuMe₂Si), 1.67 с (6H, CMe₂), 7.40–7.43 м (2H, H_{аром.}), 7.48–7.51 м (2H, H_{аром.}), 7.68 д (1H, H², ³J_{HH} 13.0 Гц), 8.24 д (1H, H¹, ³J_{HH} 13.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: –3.2 (Me₃CSiMe₂), 17.9 (Me₃CSiMe₂), 26.9 (Me₃CSiMe₂), 27.6 (CMe₂), 104.2, 105.9, 127.7, 129.6, 130.5, 136.1, 136.9, 153.1, 160.6 (C=O), 163.5 (C=O). Найдено, %: C 57.34; H 6.30; Si 6.48. C₂₁H₂₇ClO₄SSi. Вычислено, %: C 57.45; H 6.20; Si 6.40.

Определение относительной активности субстратов 1, 2, 6. К 1 мл метанольного раствора, содержащего по 0.12 ммоль соединений **1**, **2a**–с и **6a**–с прибавляли раствор 12 мг (0.10 ммоль) *n*-тиокрезола **3a** и 5 мг (0.05 моль) Et₃N в 1 мл MeOH. Через 5 мин достигалась полная конверсия реагента **3a** (ГЖХ). Относительную активность оценивали по площадям хроматографических пиков исходных соединений **1**, **2**, **6** до и после прибавления раствора реагента **3a**.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кремнийсодержащие группы Me_3Si , Et_3Si и $t\text{-BuMe}_2\text{Si}$ при тройных связях пропинилиденных производных малонового эфира, кислоты Мельдрума и кросс-сопряженных енинов обеспечивают стереоселективное присоединение тиофенолов в условиях основного катализа. Показаны различия реакционной способности рассматриваемых субстратов, которые проявляются в аномально высокой активности тройной связи в производных кислоты Мельдрума, а также расщепления связи $\text{C}-\text{Si}$ в продуктах присоединения тиофенолов к 5-триалкилсилил-1-фенилпент-1-ен-4-ин-3-онам. Разработаны стереоселективные методы синтеза кремнийсодержащих аллилиденных производных малонового эфира и кислоты Мельдрума, содержащих арилсульфанильные фрагменты, а также 5(1)-арилсульфанил-1(5)-фенилпента-1,4-диен-3-онов.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00185, <https://rscf.ru/project/22-13-00185/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Соков Сергей Александрович, ORCID ID: 0000-0002-0639-0455

Гордон Карим Валерьевич, ORCID ID: 0000-0002-4981-3577

Злотский Семен Соломонович, ORCID ID: 0000-0001-6365-5010

Голованов Александр Александрович, ORCID ID: 0000-0001-7133-3070

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Cheng Y.-N., Jin W.-B., Wang L.-M., Sun S.-J., Xie G. Y., You X.-F., Zhao Y.-Q., Li H.L. *Lett. Org. Chem.* **2016**, *13*, 467–473. doi 10.2174/1570178613666160812102130
- Rosiak A., Christoffers J. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5095–5097. doi 10.1016/j.tetlet.2006.05.080
- Rosiak A., Müller R.M., Christoffers J. *Monatsh. Chem.* **2007**, *138*, 13–26. doi 10.1007/s00706-006-0571-4
- Huang L.F., Chen C.-W., Luh T.-Y. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3663–3665. doi 10.1021/ol701579f
- Tseng H.-R., Luh T.Y. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8685–8686. doi 10.1021/jo961514c
- Huang L.-F., Lee C.-F., Tseng J.-C., Luh T.Y. *Synlett.* **2006**, 3173–3175. doi 10.1002/chin.200714051
- Chunli, X., Bartley J.K., Enache D.I., Knight D.W., Lunn M., Lok M., Hutchings G.J. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 2454–2456. doi 10.1016/j.tetlet.2008.02.030
- Mukherjee S., Kontokosta D., Pati A., Rallapalli S., Lee D. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 9206–9209. doi 10.1021/jo901950e
- Bali A.K., Sunnam S.K., Kumar S., Prasad K.R. *Tetrahedron.* **2016**, *72*, 8623–8636. doi 10.1016/j.tet.2016.11.035
- O'Brien K.T., Smith A.B. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 7655–7659. doi 10.1021/acs.orglett.9b02959
- Bai H.-T., Lin H.C., Luh T.-Y. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4591–4595. doi 10.1021/jo100873z
- Misaki T., Kawano K., Sugimura T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5695–5697. doi 10.1021/ja200283n
- Валтон Д.Р.М. *Защитные группы в органической химии*. Ред. Дж. МакОми, М.: Мир, **1976**, 11–13. [Walton D.R.M. *Protective Groups in Organic Chemistry*. Ed. J.F.W. McOmie. London–N.Y.: Plenum Press, **1973**, 2–5]
- Глотова Т.Е., Нахманович А.С., Ярош О.Г., Романенко Л.С., Комарова Т.Н. *ЖОХ.* **1991**, *61*, 2043–2096.
- Wu C., Lu L.-H., Peng A.-Z., Jia G.-K., Peng C., Cao Z., Tang Z., He W.-M., Xu. X. *Green Chem.* **2018**, *20*, 3683–3688. doi 10.1039/C8GC00491A
- Голованов А.А., Один И.С., Злотский С.С. *Усп. хим.* **2019**, *88*, 280–318. [Golovanov A.A., Odin I.S., Zlotskii S.S. *Russ. Chem. Rev.* **2019**, *88*, 280–318.] doi 10.1070/RCR4808
- Голованов А.А., Гусев Д.М., Один И.С., Злотский С.С. *ХТС.* **2019**, *55*, 333–348. [Golovanov A.A., Gusev D.M., Odin I.S., Zlotskii S.S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2019**, *55*, 333–348.] doi 10.1007/s10593-019-02462-0
- Шустрова Т.А., Беляев Н.Н., Стадничук М.Д. *ЖОХ.* **1984**, *54*, 2781–2783.

19. Шустрова Т.А., Беляев Н.Н., Стадничук М.Д. *ЖОХ*. **1985**, 55, 1777–1786.
20. Суворова И.В., Стадничук М.Д. *ЖОХ*. **1984**, 54, 132–139.
21. Соков С.А., Один И.С., Злотский С.С., Голованов А.А. *ЖОрХ*. **2020**, 56, 1590–1597. [Sokov S.A., Odin I.S., Zlotskii S.S., Golovanov A.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, 56, 1758–1763.] doi 10.31857/S0514749220100146
22. Соков С.А., Один И.С., Гусев Д.М., Кунавин Ю.А., Вологжанина А.В., Воронова Е.Д., Голованов А.А. *Изв. АН Сер. хим.* **2020**, 69, 305–312. [Sokov S.A., Odin I.S., Gusev D.M., Kunavin Yu.A., Vologzhanina A.V., Voronova E.D., Golovanov A.A. *Russ. Chem. Bull.* **2020**, 69, 305–312.] doi 10.007/211172-020-2761-3
23. Смит В.А., Бочков А.Ф., Кейпл Р. *Органический синтез. Наука и искусство*. М.: Мир, **2001**, 181–195.
24. Kaumanns O., Mayr H. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 2738–2745. doi 10.1021/jo702590s
25. Kaumanns O., Lucius R., Mayr H. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 9675–9682. doi 10.1002/chem.200801277
26. Голованов А.А., Гусев Д.М., Вологжанина А.В., Бекин В.В., Писарева В.С. *ЖОрХ*. **2014**, 50, 21–28. [Golovanov A.A., Gusev D.M., Vologzhanina A.V., Bekin V.V., Pisareva V.S. *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, 50, 13–20.] doi 10.1134/S1070428014010035
27. Hwu R.J.-R., Tsay S.-C., Cheng B.-L. *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*. Vol. 2. Ed. Z. Pappoport, Y. Apeloig. Chichester–N.Y.–Weinheim–Brisbane–Singapore–Toronto: John Wiley & Sons, **1998**, 433.
28. Стацюк В.Е., Краснов В.Л., Коршунов С.П., Бодриков И.В. *ЖОрХ*. **1983**, 19, 468–475.
29. Golubev P., Karpova E.A., Pankova E.A., Sorokina M., Kuznetsov M.A. *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 11268–11275. doi 10.1021/acs.joc.6b02217
30. Климова В.А. *Основные микрометоды анализа органических соединений*. М.: Химия, **1975**, 51–56.
31. Гельман Н.Э., Терентьева Н.А., Шанина Г.М., Кипаренко Л.М., Резл В. *Методы количественного органического микроанализа*. М.: Химия, **1987**, 233–234.
32. Brandsma L. *Synthesis of Acetylenes Allenes and Cumulenes. Methods and Techniques*. Amsterdam: Elsevier, 2004, 144.
33. Holmes A.B., Sporikou C.N. *Org. Synth.* **1987**, 65, 61. doi 10.15227/orgsyn.065.0061
34. West R., Quass L.C. *J. Organometal. Chem.* **1969**, 18, 55–67. doi 10.1016/S0022-328X(00)80233-8
35. Müller M., Forster W.-R., Holst A., Kingma A. J., Schumann E., Adiwidjaja G. *Chem Eur. J.* **1996**, 2, 949–956. doi 10.1002/chem.19960020809
36. Belil C., Pascual J., Serratos F. *Tetrahedron*. **1964**, 20, 2701–2708. doi 10.1016/S0040-4020(01)90851-8
37. Attenburrow J., Cameron A.F.B., Campton J.H., Evans R.M., Hems B. A., Jansen A.B.A., Walker T. *J. Chem. Soc.* **1952**, 1094–1111. doi 10.1039/JR9520001094

Thiophenols Addition Reactions to Siliconcontaining Enynes and Enynones

S. A. Sokov^{a, b}, K. V. Gordon^a, S. S. Zlotskii^b, and A. A. Golovanov^{a, *}

^a *Togliatti State University, ul. Belorusskaya 14, Togliatti, 445020 Russia*

^b *Ufa State Petroleum Technological University, ul. Kosmonavtov 1, Ufa, 450064 Russia*

*e-mail: aleksandgolovanov@yandex.ru

Received June 6, 2022; revised June 21, 2022; accepted June 22, 2022

As well as the cross-conjugated enynones, propynylidene derivatives of malonic ester and Meldrum's acid that contain Me₃Si, Et₃Si and *t*-BuMe₂Si groups, attach stereoselectively 4-methyl-, 4-methoxy- and 4-chlorothiophenol under conditions of base catalysis. In the process, there are sulfanilic compounds containing buta-1,3-diene and penta-1,4-dien-3-one fragments formed in high yields. In the thiylation products of the enyne derivatives of malonic ester and Meldrum's acid, Me₃Si, Et₃Si and *t*-BuMe₂Si groups are retained; desilylation occurs during the thiylation of 5-trialkylsilyl-1-phenylpent-1-en-4-yn-3-ones. There are some certain regularities determined for observed reactions. We also developed stereoselective methods for the S-containing polyunsaturated compounds obtaining.

Keywords: Meldrum's acid, malonic ester, nucleophilic addition, thiophenols, reactivity, stereoselectivity, dienes, enynes, C-nucleophiles reactivity, trialkylsilyl protecting groups