

СИНТЕЗ 3-ХЛОР-3-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ- 2-ПРОПЕНАМИДОВ И ГИДРАЗИДОВ НА ОСНОВЕ 3-ТРИМЕТИЛСИЛИЛПРОПИОЛОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2021 г. М. В. Андреев*, М. М. Демина, **А. С. Медведева**, Л. П. Сафронова,
А. И. Албанов, А. В. Афонин

ФГБУН «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН», Россия, 664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1
*e-mail: miand@irioc.irk.ru

Поступила в редакцию 24.12.2020 г.

После доработки 30.12.2020 г.

Принята к публикации 31.12.2020 г.

Ряд неизвестных ранее, труднодоступных полифункциональных β -хлор- β -(триметилсилил)пропенамидов и гидразидов синтезирован реакцией аминирования 3-хлор-3-(триметилсилил)пропеноилхлорида (при использовании аминов, аминспиртов, 2-амино-4-метилпентановой кислоты, гидразинов), полученного, в свою очередь, гидрогалогенированием 3-триметилсилилпропиоловой кислоты хлористым тионилем в среде ДМФА с последующим хлорированием оксалилхлоридом.

Ключевые слова: амиды, гидразиды, ацилирование, хлорирование, 3-триметилсилилпропиоловая кислота, амины, аминспирты, лейцин, винилхлориды

DOI: 10.31857/S0514749221040108

ВВЕДЕНИЕ

Енамиды – структурные фрагменты многих биологически активных природных продуктов [1]. К ним относятся фунгальные и цитотоксические антибиотики крокацины [2], макроциклические лактоны салицилигаламиды А и Б [3], апикулярен А [4], круентарен [5], зампанолиты [6], лактамные макролиды, включающие криптофицин [7], апратоксин А [8], поецилластрины [9, 10], гербимицин А [11]. Выделенные из перца алкалоиды, содержащие енамидный фрагмент, проявляют высокую противораковую, гастропротекторную, анксиолитическую активность [12–14]. Синтетические амиды коричной кислоты оказывают высокое фунгицидное и инсектицидное действие [15], а их *N*-арилзамещенные аналоги выступают эффективными антибиотиками против стафилококковых и туберкулезных бактерий [16].

На основе акриламидов был создан целый ряд известных противоопухолевых препаратов («Афатиниб», «Карнетиниб», «Панобиностат»,

«Ибрутиниб», «Антрамицин» «Белиностат»), противотуберкулезное средство «Рифампицин» и противосудорожный препарат «Энтакапон» [17].

α,β -Ненасыщенные амиды могут быть использованы в реакциях: Михаэля с ароматическими аминами с целью защиты аминогруппы и для получения бензтиазе-, бенздиазепиновых лактамов [18], Морита–Бейлиса–Хиллмана с выделением, как линейных олефиновых спиртов [19], так и циклических, образующихся внутримолекулярно [20], арилирования с арилодидами в β -положение двойной связи в присутствии $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и AgOAc [21], трифторметилирования под действием реагента Уеммото [22], C–H алкилирования бензимидазолов в C^2 -положение гетероцикла в присутствии комплекса родия(I) [23], аннелирования с алкиноатами, приводящих к биологически важным сложным эфирам 6-оксоникотиновой кислоты [24], в аэробном родий(III)-катализируемом окислительно-заместительном кросс-сочетании с алкенами протекающем с получением диена-

мидов [25], в реакции с 2-тиоционатом 2,3-дигидро-1*H*-1,3-бензимидазола, сопровождаемой циклизацией ариламидного фрагмента в изотиазолон [26]. *Z*-3-Азидо-2-пропенамиды, образующиеся *in situ* из 3-триметилсилил-2-пропинамидов и аммоний азиды, циклизуются в 5-аминоизоксазолы с препаративным выходом при нагревании в отсутствие растворителя [27]. Акриламиды широко применяются в синтезе полимеров [28] и сополимеров [29], в том числе, активно используемых в нефтедобывающей промышленности для увеличения нефтеотдачи [30, 31] и для получения функциональных полиакриламидных наночастиц, как потенциальных платформ для целевой доставки лекарств в макрофаги [32].

Из доступных методов получения α,β -ненасыщенных амидов в органическом синтезе широко применяется ацилирование аминов хлорангидридами акриловых кислот [15, 16], а также известна мультикомпонентная реакция Уги с участием изоцианида, амина, альдегида и 3-арилзамещенной коричной или бензойной кислоты, приводящая к α -(*N*-аминоацил)акриламидам [33]. Соответствующие β -функционализированные 2-пропенамиды могут быть получены в результате нуклеофильного присоединения аминов [34], селенида натрия [35] или фенилселенолата [36] к терминальным 2-пропинамидам генерируемым *in situ* из 3-триметилсилил-2-пропинамидов. Основно-катализируемая гидратация 3-триметилсилил-2-пропинамидов в присутствии DABCO (10 мол %) протекает с образованием симметричных (*E,E*)- β -окси-бис-акриламидов с хорошими выходами [37, 38].

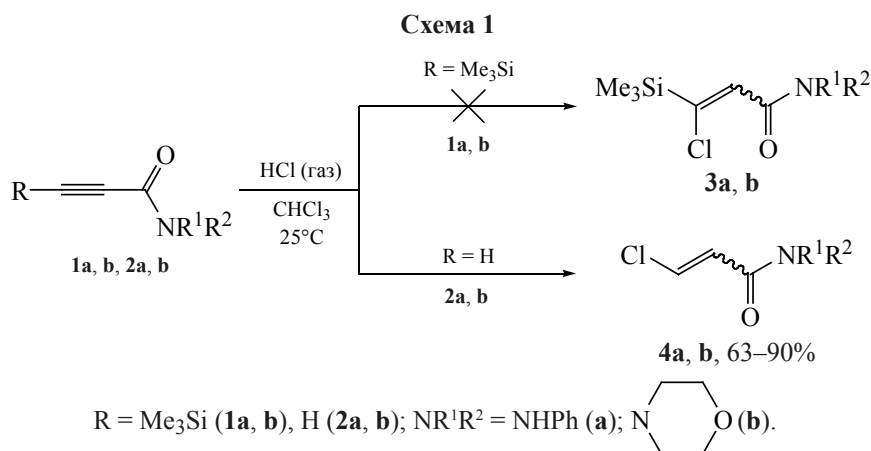
В настоящей работе нами изучен подход к синтезу неизвестных ранее, труднодоступных, полифункциональных 3-хлор-3-триметилсилил-2-пропенамидов и гидразидов на основе 3-триметилсилилпропиоловой кислоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Среди гем-замещенных (Si, Cl) алкенов, содержащих электроноакцепторный заместитель, известны 3-хлор-3-триалкилсилилвинилкетоны [39] и 3-хлор-3-триметилсилил-2-пропеналь [40], полученные взаимодействием соответствующих триметилсилацетиленовых карбонильных соединений с газообразным хлороводородом. Нами установлено, что 3-триметилсилил-2-пропинамиды **1a, b** в аналогичных условиях (в отличие от 3-триметилсилил-2-пропиналя и кетонов) не присоединяют газообразный HCl (CHCl₃, 25°C, 6 ч), возвращаясь без изменения, в то время как терминальные 2-пропинамиды **2a, b** образуют (*E,Z*)-3-хлор-2-пропенамиды **4a, b** в течение 3 ч с выделенным выходом 63–90% (схема 1).

По-видимому, причина инертности тройной связи 3-триметилсилил-2-пропинамидов по отношению к электрофильным реагентам — ее низкая поляризуемость в сравнении с триметилсилилпропиалем и кетонами, объяснимая соизмеримостью электроотрицательных эффектов триметилсилильной и амидной групп.

Ранее нами было показано образование 3-хлор-3-триметилсилил-2-пропеноилхлорида при взаимодействии 3-триметилсилилпропиоловой кислоты с тионилхлоридом в отсутствие растворителя с выходом 20% наряду с 3-триметилсилил-2-пропиноилхлоридом [41].

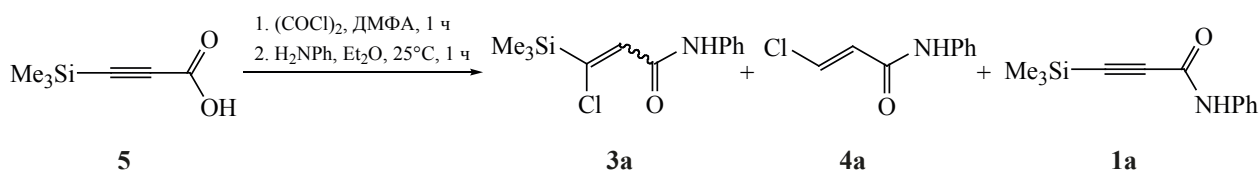


(*E,Z*)-3-Хлоралк-2-еновые кислоты могут быть получены реакцией пропиоловой и алкил(фенил)-пропиоловых кислот с тионилхлоридом в ДМФА при комнатной температуре с хорошим выходом [42].

3-Хлоракрилаты были выделены авторами при этерификации пропиоловых кислот вместо целевых арилпропиолатов при использовании SOCl_2 в качестве хлорирующего и дегидратирующего агента с последующей реакцией с этанолом в присутствии 4-диметиламинопиридина [43]. Также были синтезированы (*E,Z*)-3-хлор-2-пропенамиды взаимодействием 3-фенилпропиоловой и 2-бутиловой кислоты с оксалилхлоридом в ДМФА при 0°C с последующим аминированием в дихлорметане при -50°C с выходом 70–82% [44].

Однако, при попытке синтеза *N*-фенил-3-хлор-3-триметилсилил-2-пропенамида **3a** из триметилсилилпропиоловой кислоты **5** в системе оксалилхлорид – ДМФА по методу [44] при -25°C и 0°C обнаружена инертность тройной связи кислоты **5** к присоединению HCl, был выделен лишь *N*-фенил-3-триметилсилил-2-пропинамид **1a** с выходом 86% и 81% соответственно (табл. 1, примеры 1, 2). При повышении температуры до 10°C

Таблица 1. Попытка синтеза 3-хлор-3-триметилсилил-2-пропенамида **3a** из кислоты **5** с использованием системы оксалилхлорид–ДМФА



№	$T^a, ^\circ\text{C}$	Выход продуктов, %		
		3a	4a	1a
1	-25	0	0	86 ^b
2	0	0	0	81 ^b
3	10	5 ^c (<i>E/Z</i> = ~2:1)	0	52 ^c
4	25	25 ^d (<i>E/Z</i> = ~3:1)	13 ^d (<i>E</i>)	0
5	25 ^e	0	0	84 ^b

^a Температура реакции на стадии прибавления оксалилхлорида к кислоте **5**

^b Выделенный выход

^c Продукты **3a** и **1a** выделены в виде смеси. Выход определялся по спектру ЯМР ^1H на исходную кислоту **5**. Осмоление

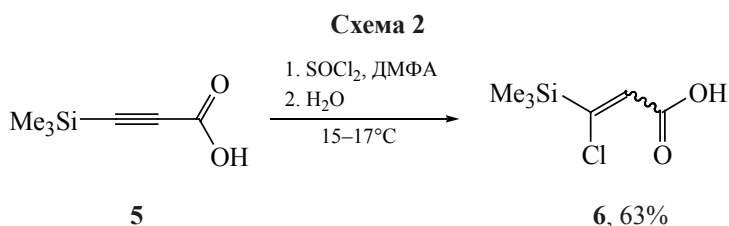
^d Продукты **3a** и **4a** выделены в виде смеси. Выход определялся по спектру ЯМР ^1H на исходную кислоту **5**. Сильное осмоление

^e ДМФА, как катализатор (4 мол %) [45]

и 25°C (прибавление оксалилхлорида к триметилсилилпропиоловой кислоте **5**) происходит сильное осмоление реакционной смеси (окрашивание в темно-коричневый цвет). По-видимому, в условиях реакции протекает олигомеризация и гетеролиз связи $\text{Si}-\text{C}_{sp^2}$ образующегося 3-триметилсилил-3-хлор-2-пропеноилхлорида **7**. Выход по ЯМР ^1H целевого амида **3a** был минорным при 10°C, составил 5%, наряду с **1a** (52%) и немного выше, 25% при 25°C наряду с 3-хлор-2-пропенамидом **4a** (13%) (табл. 1, примеры 3, 4, выход рассчитан на исходную кислоту **5**, ЯМР ^1H).

Ранее нами было показано, что кремнийсодержащий пропинамид **1a** может быть получен из триметилсилилпропиоловой кислоты **5** с высоким выходом одnoreакторным методом, включающим хлорирование оксалилхлоридом при каталитическом количестве ДМФА с последующим аминированием [45] (табл. 1, пример 5).

Неудачная попытка синтеза 3-хлор-3-триметилсилил-2-пропенамида **3a** в упомянутых выше условиях реакции побудила нас исследовать возможность получения целевых соединений из 3-триметилсилилпропиоловой кислоты в несколько препаративных стадий.



Так, 3-хлор-3-(триметилсилил)-2-пропеновая кислота **6** синтезирована нами по методу [42] через гидрохлорирование триметилсилилпропиоловой кислоты **5**, используя SOCl_2 в ДМФА с выходом 63% (схема 2).

3-Хлор-3-триметилсилил-2-пропеноилхлорид **7** получен галогенированием кислоты **6** оксалилхлоридом в присутствии ДМФА (4 мол %) в качестве катализатора без растворителя с выходом 40%, рассчитанным на 3-триметилсилилпропиоловую кислоту **5** (схема 3).

Неизвестные ранее (*Z,E*)-3-хлор-3-триметилсилил-2-пропенамиды **3a–e** синтезированы нами с выходом 63–78% при прибавлении хлорангидрида **7** к эфирному раствору двукратного избытка амина **8a–d** (включая аминоспирты) при комнатной температуре (табл. 2, примеры 1–5). Реакция протекает хемоселективно. На примере морфолинамида **3b** показано, что при использовании даже четырехкратного избытка морфолина **8b** замещения атома хлора при двойной связи не происходит. Инертность атома хлора у β -углеродного атома двойной связи к нуклеофильному замещению, по-видимому, объясняется стерическим эффектом триметилсилильной группы.

Взаимодействие 3-хлор-3-триметилсилил-2-пропеноилхлорида **7** с *N,O*-бис-силилированным производным лейцина **8f** в эквимольном соотношении в эфире при 25°C и последующий гидролиз приводит к образованию 2-[(*E,Z*)-3-хлор-3-(триметилсилил)-2-пропеноиламино]-4-метилпентановой кислоты **3f** с выходом 91% (табл. 2, пример 6). Синтез силилированного производного **8f** осуществлялся кипячением лейцина

8e с гексаметилдисилазаном в присутствии каталитического количества серной кислоты (схема 4).

Эффективность использования *in situ* генерированных силилированных аминокислот и аминоспиртов ранее показана на примере синтеза *N*-(3-триметилсилил-2-пропиноил)аминокислот [46] и при получении *N*-гидроксиалкиламинов 3-триметилсилилпропиоловой кислоты [47].

Реакции хлорангидрида **7** с *N*-фенил-1-гидразинкарботиоамидом **8g**, 1-фенил-2-ацилгидразином **8h** и бензоилгидразином **8i** протекают с образованием соответствующих (*E*)-3-хлор-3-триметилсилил-2-пропеноилгидразидов **3g–i** с выходом 33–76% в среде ТГФ в присутствии пиридина при комнатной температуре (табл. 2, примеры 7–9).

Строение синтезированных соединений **3a–i** доказано методами ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{29}Si спектроскопии. Конфигурационное отнесение сделано на основании величины вицинальной константы спин-спинового взаимодействия ($^3J_{\text{SiH}}$). Известно, что при *транс*-расположении ядер ^{29}Si и ^1H константа $^3J_{\text{SiH}}$ имеет большие значения, чем при *цис*-расположении [48]. Так, в случае *E*-изомера величины $^3J_{(\text{SiH})-\text{транс}}$ находятся между 6 и 8 Гц, тогда как *Z*-изомер имеет константу $^3J_{(\text{SiH})-\text{цис}}$ в диапазоне от 3 до 5 Гц. Следует также отметить, что химические сдвиги олефиновых протонов полученных соединений в *E*-конфигурации больше по величине, чем в *Z*-изомерах и находятся в диапазоне 6.64–6.89 м.д., тогда как в *Z*-конфигурации составляют 6.34–6.54 м.д. (табл. 2).

Как видно из данных таблицы 2, соединения **3b, c, g, h** присутствуют лишь в форме *E*-изомера

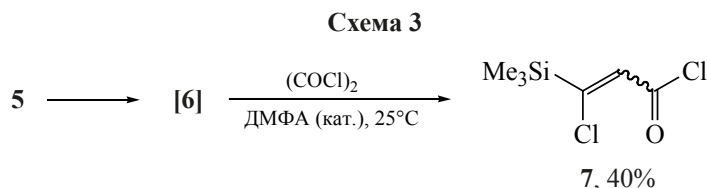
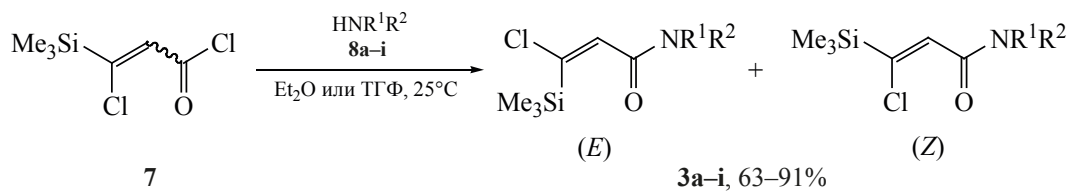
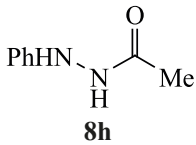
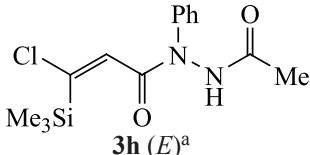
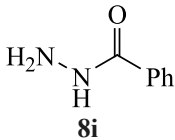
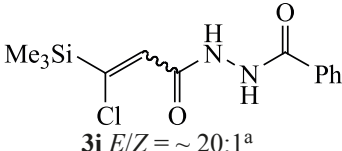


Таблица 2. Синтез 3-хлор-3-триметилсилил-2-пропенамидов **3a–f** и гидразидов **3g–i**

№	Амин (гидразин)	Амид (гидразид)	$\delta_{(=\text{CH})}$, (<i>E</i> , <i>Z</i> ; м.д.)	$^3J_{\text{SiH}}$, (<i>E</i> , <i>Z</i> ; Гц)	Выход ^b , %
1		 3a <i>E/Z</i> = ~ 5:1 ^a	6.83, 6.48	7.7, 4.6	78
2		 3b (<i>E</i>) ^a	6.89	8.2	70
3		 3c (<i>E</i>) ^a	6.66	8.1	76
4		 3d (<i>E</i>) ^a	6.70	7.8	63
5		 3e (<i>Z</i>) ^a	6.34	–	2
6		 3f <i>E/Z</i> = ~ 5:1 ^a	6.89, 6.54	7.9, 4.2	91
7		 3g (<i>E</i>) ^a	6.64	6.6	73

Таблица. (продолжение).

№	Амин (гидразин)	Амид (гидразид)	$\delta_{(=\text{CH})}$, (E, Z; м.д.)	$^3J_{\text{SiH}}$, (E, Z; Гц)	Выход ^b , %
8	 8h	 3h (E)^a	6.65	–	33
9	 8i	 3i E/Z = ~ 20:1^a	6.64, 6.44	6.6, –	76

^a Изомерный состав выделенного продукта

^b Выход на выделенный и очищенный продукт

(примеры 2, 3, 7, 8). Соединения **3a**, **f**, **i** представляют собой смесь *Z*- и *E*-изомеров, с преобладанием последнего (табл. 2, примеры 1, 6, 9). Индивидуальные (*E*)- и (*Z*)-*N*-(2-гидрокси-1,1-диметилэтил)-3-триметилсилил-3-хлор-2-пропенамиды (**3d** и **3e**) выделены хроматографически (табл. 2, примеры 4, 5).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{29}Si зарегистрированы на приборе Bruker DPX-400 при частотах 400.13, 101.62 и 79.49 МГц, соответственно. В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C в качестве внутренних стандартов использовались остаточные сигналы растворителей CDCl_3 (ЯМР ^1H – 7.27 м.д., ЯМР ^{13}C – 77.1 м.д.) и $\text{DMSO}-d_6$ (ЯМР ^1H – 2.50 м.д., ЯМР ^{13}C – 39.6 м.д.). В спектрах ЯМР ^{29}Si в качестве внутреннего стандарта использовался сигнал ГМДС – 7.5 м.д. Спектры ИК записаны на спектрометре Vertex-70 (Bruker). Температуру плавления определяли на приборе Micro-Hot-Stage PolyTherm A. Для колоночной хроматографии использовали силикагель (Alfa Aesar, 0.060–0.2 мм, 70–230 меш). Данные элементного анализа полу-

чены с помощью анализатора Flash EA 1112 модификации CHNS-O.

3-Триметилсилилпропиоловая кислота **5** и 3-триметилсилил-2-пропинамиды **1a**, **b** были синтезированы по методу [49] и [45], соответственно. (*E*)-3-Хлоракриламиды **4a** и **4b**, описанные ранее в работах [50] и [51], были охарактеризованы лишь спектрами ЯМР ^1H .

3-Хлор-3-триметилсилил-2-пропенамиды 3a–e (общая методика). Раствор 3 ммоль 3-хлор-3-триметилсилил-2-пропеноилхлорида **7** в 5 мл диэтилового эфира прибавляли по каплям к 6 ммоль амина **8a–d** в 20 мл диэтилового эфира при перемешивании при комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч, промывали 5 мл 5%-ной HCl , экстрагировали эфиром, органический слой сушили над MgSO_4 . После удаления растворителя при пониженном давлении целевые амиды выделяли перекристаллизацией или с помощью колоночной хроматографии.

(E,Z)-N-Фенил-3-хлор-3-триметилсилил-2-пропенамид (3a). Получен из 0.60 г (5.0 ммоль) хлорангидрида **7**. Выход 0.60 г (78%), белое кри-

Схема 4



сталлическое вещество, т.пл. 66–67°C (гексан). ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3237 ш (NH), 1664 ср (C=O), 1643 с (C=O), 1596 с (C=C, Ph), 1583 ср (C=C, Ph), 1542 с δ (NH), 1252 с (Si–C), 847 с (Si–C), 757 с (Si–C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.31 с (9H, CH_3Si , Z), 0.34 с (9H, CH_3Si , E), 6.48 с (1H, =CH, $^3J_{\text{SiH}}$ 4.6 Гц, Z), 6.83 с (1H, =CH, $^3J_{\text{SiH}}$ 7.7 Гц, E), 7.06 т (1H, H^p, J 7.6 Гц, Z), 7.12 т (1H, H^p, J 7.8 Гц, E), 7.26 т (2H, H^m, J 7.6 Гц, Z), 7.31 т (2H, H^m, J 7.8 Гц, E), 7.51 д (2H, H^o, J 7.6 Гц, Z), 7.56 д (2H, H^o, J 7.8 Гц, E), 8.06 уш.с (1H, NH, E), 8.46 уш.с (1H, NH, Z), E/Z = ~5:1. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: –2.4 (CH_3Si , Z), –0.2 (CH_3Si , E), 120.2 (C^o, E), 120.6 (C^o, Z), 124.5 (C^p, E), 125.1 (C^p, Z), 129.0 (C^m, E), 129.2 (C^m, Z), 131.8 (=CH, Z), 136.1 (=CH, E), 137.3 (Cⁱ, Z), 138.0 (Cⁱ, E), 146.6 (SiC=, Z), 157.4 (SiC=, E), 161.9 (C=O, Z), 162.4 (C=O, E). Спектр ЯМР ^{29}Si (CDCl_3), δ , м.д.: 1.9 (E), 3.1 (Z). Найдено, %: C 56.61; H 6.55; Cl 13.71; N 5.83; Si 11.20. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{ClNOSi}$. Вычислено, %: C 56.79; H 6.35; Cl 13.97; N 5.52; Si 11.07.

(E)-1-Морфолино-3-хлор-3-триметилсилил-2-пропен-1-он (3b). Получен из 0.60 г (3.0 ммоль) хлорангидрида 7. Выход 0.52 г (70%), желтое масло закристаллизовалось при стоянии в течение месяца, т.пл. 30–32°C. ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1630 с (C=O), 1570 ср (C=C), 1240 с (Si–C), 840 с (Si–C), 760 с (Si–C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.20 с (9H, CH_3Si), 3.45 т, 3.56 т (4H, NCH_2 , $^3J_{\text{NH}}$ 4.9 Гц), 3.52–3.65 м (4H, OCH_2), 6.89 с (1H, =CH, $^3J_{\text{SiH}}$ 8.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: –1.2 (CH_3Si), 41.7, 46.6 (CH_2N), 66.5 (CH_2O), 134.3 (=CH), 151.2 (SiC=), 164.4 (C=O). Спектр ЯМР ^{29}Si (CDCl_3), δ , м.д.: 1.0. Найдено, %: C 48.61; H 7.51; Cl 14.49; N 5.94; Si 11.53. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{ClNO}_2\text{Si}$. Вычислено, %: C 48.47; H 7.32; Cl 14.31; N 5.65; Si 11.33.

(E)-N-(3-Гидроксипропил)-3-хлор-3-триметилсилил-2-пропенамид (3c). Получен из 1.00 г (5.1 ммоль) хлорангидрида 7. Выход 0.90 г (76%), белое кристаллическое вещество, т.пл. 104–105°C (гексан). ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3275 ш (NH, OH), 1630 с (C=O), 1575 с (C=C), 1540 ср δ (NH), 1235 с (Si–C), 865 с (Si–C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.31 с (9H, CH_3Si), 1.66–1.75 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.02 уш.с (1H, OH), 3.42–3.51 м (2H, CH_2N), 3.64 т (2H, CH_2O , J 5.5 Гц), 5.89 уш.с (1H,

NH), 6.66 с (1H, =CH, $^3J_{\text{SiH}}$ 8.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: –0.1 (CH_3Si), 32.4 (CCH_2N), 36.7 (CH_2N), 59.4 (CH_2O), 134.7 (=CH), 157.7 (SiC=), 165.3 (C=O). Спектр ЯМР ^{29}Si (CDCl_3), δ , м.д.: 1.9. Найдено, %: C 46.09; H 7.89; Cl 14.96; N 5.89; Si 11.67. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{ClNO}_2\text{Si}$. Вычислено, %: C 45.85; H 7.69; Cl 15.04; N 5.94; Si 11.91.

(E)-N-(2-Гидрокси-1,1-диметилэтил)-3-хлор-3-триметилсилил-2-пропенамид (3d). Получен из 1.17 г (5.9 ммоль) хлорангидрида 7. Выход 0.95 г (63%), белое кристаллическое вещество выделено колоночной хроматографией на силикагеле (Et₂O), т.пл. 89–90°C. ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3270 ш (NH, OH), 1639 с (C=O), 1585 с (C=C), 1549 с δ (NH), 1242 с, 846 с (Si–C), 750 ср (Si–C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.30 с (9H, CH_3Si), 1.31 с (6H, CH_3C), 3.60 с (2H, CH_2), 4.75 уш.с (1H, OH), 5.64 уш.с (1H, NH), 6.70 с (1H, =CH, $^3J_{\text{SiH}}$ 7.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: –0.4 (CH_3Si), 24.8 (CH_3C), 56.6 (CH_3C), 70.7 (CH_2), 135.6 (=CH), 156.8 (SiC=), 165.3 (C=O). Спектр ЯМР ^{29}Si (CDCl_3), δ , м.д.: 1.6. Найдено, %: C 48.26; H 8.06; Cl 13.91; N 5.89; Si 11.36. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{ClNO}_2\text{Si}$. Вычислено, %: C 48.08; H 8.07; Cl 14.19; N 5.61; Si 11.24.

(Z)-N-(2-Гидрокси-1,1-диметилэтил)-3-хлор-3-триметилсилил-2-пропенамид (3e). Получен из 1.17 г (5.9 ммоль) хлорангидрида 7. Выход 22 мг (2%), белое кристаллическое вещество выделено колоночной хроматографией на силикагеле (Et₂O), т.пл. 98–99°C. ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3270 ш (NH, OH), 1630 с (C=O), 1590 с (C=C), 1530 ср δ (NH), 1230 с (Si–C), 830 с (Si–C), 750 ср (Si–C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.24 с (9H, CH_3Si), 1.37 с (6H, CH_3C), 3.65 с (2H, CH_2), 4.46 уш.с (1H, OH), 6.34 с (1H, =CH), 6.54 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: –2.8 (CH_3Si), 25.0 (CH_3C), 57.2 (CH_3C), 70.7 (CH_2), 132.2 (=CH), 145.7 (SiC=), 164.7 (C=O). Спектр ЯМР ^{29}Si (CDCl_3), δ , м.д.: 2.7. Найдено, %: C 47.92; H 8.06; Cl 14.40; N 5.79; Si 11.36. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{ClNO}_2\text{Si}$. Вычислено, %: C 48.08; H 8.07; Cl 14.19; N 5.61; Si 11.24.

2-[(E,Z)-3-Хлор-3-триметилсилил-2-пропеноил]амино-4-метилпентановая кислота (3f). Смесь 0.73 г (5.6 ммоль) D,L-лейцина 8e, 2.30 г (14.0 ммоль) гексаметилдисилазана и каталитическое количество серной кислоты (конц.) нагревали при кипячении в течение 30 мин. Избыток

гексаметилдисилазана удаляли в вакууме, остаток растворяли в 30 мл абсолютированного диэтилового эфира и к нему прибавляли по каплям 1.10 г (5.6 ммоль) 3-хлор-3-триметилсилилпроп-2-еноилхлорид **7** в 10 мл эфира при перемешивании. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при комнатной температуре, промывали 10 мл 5%-ной HCl, экстрагировали эфиром, органический слой сушили над MgSO₄. После удаления растворителя целевой продукт перекристаллизовывали. Выход 1.47 г (91%), белое кристаллическое вещество, т.пл. 113–114°C (гептан). ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 3400–2500 ш (NH, OH), 1720 с [C=O(O)], 1640 с [C=O(N)], 1580 с (C=C), 1530 δ (NH), 1260 с (Si–C), 850 с (Si–C), 760 σ (Si–C). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м.д.: 0.23 с (9H, CH₃Si), 0.89–0.94 м (6H, CH₃), 1.52–1.55 м (2H, CH₂), 1.60–1.74 м [1H, CH(CH₃)₂], 4.25–4.31 м (1H, CHCO), 6.54 с (1H, =CH, ³J_{SiH} 4.2 Гц, *Z*), 6.89 с (1H, =CH, ³J_{SiH} 7.9 Гц, *E*), 8.10 д (1H, NH, *J* 7.9 Гц, *Z*), 8.28 д (1H, NH, *J* 8.2 Гц, *E*), 12.38 уш.с (1H, COOH), *E/Z* = ~5:1. Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ , м.д.: -2.3 (CH₃Si, *Z*), 0.0 (CH₃Si, *E*), 21.57 (C_{CH₃C}, *E*), 21.61 (C_{CH₃C}, *Z*), 23.2 (CH₃C), 24.7 (CHCH₂, *Z*), 24.8 (CHCH₂, *E*), 50.5 (CHCO, *Z*), 50.6 (CHCO, *E*), 131.1 (=CH, *Z*), 136.9 (=CH, *E*) 146.0 (SiC=, *Z*), 153.7, (SiC=, *E*), 163.0 (NC=O, *Z*), 163.9 (NC=O, *E*), 174.1 (OC=O, *E*), 174.3 (OC=O, *Z*). Спектр ЯМР ²⁹Si (DMCO-*d*₆), δ , м.д.: 1.3 (*Z*), 2.3 (*E*). Найдено, %: C 49.63; H 7.89; Cl 12.35; N, 4.99; Si 9.47. C₁₂H₂₂ClNO₃Si. Вычислено, %: C 49.39; H 7.60; Cl 12.15; N 4.80; Si 9.62.

3-Хлор-3-триметилсилил-2-пропенгидразиды 3g–i (общая методика). Раствор 3.0 ммоль 3-хлор-3-триметилсилил-2-пропеноилхлорида **7** в абсолютированном диэтиловом эфире (20 мл) прибавляли по каплям к смеси 3.0 ммоль гидразина **8g–i** и 3.0 ммоль пиридина в 15 мл ТГФ при перемешивании при комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивали в течение 8 ч, промывали 10 мл воды, экстрагировали эфиром (**3g, h**) или хлороформом (**3i**). Экстракт сушили над MgSO₄, растворитель удаляли в вакууме, полученные продукты подвергали дальнейшей очистке.

2-[(E)-3-Хлор-3-триметилсилил-2-пропеноил]-N-фенил-1-гидразинкарботиоамид (3g). Получен из 0.60 г (3.0 ммоль) хлорангидрида **7**.

Выход 0.73 г (73%), белое кристаллическое вещество было выделено колоночной хроматографией на силикагеле (CHCl₃–Et₂O, 1:1), т.пл. 134–135°C. ИК спектр, (KBr), ν , см⁻¹: 3450 ш (NH), 1660 с (C=O), 1590 с (C=C), 1525 σ (NH), 1240 с (Si–C), 835 с (Si–C). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м.д.: 0.24 с (9H, CH₃Si), 6.64 с (1H, =CH, ³J_{SiH} 6.6 Гц), 7.16 т (1H, H^p, *J* 7.2 Гц), 7.33 т (2H, H^m, *J* 7.2 Гц), 7.45 д (2H, H^o, *J* 7.2 Гц), 9.67, 9.70 уш.с (2H, NH–NH), 10.16 уш.с (1H, NHPh). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ , м.д.: -2.7 (SiMe₃), 125.0 (C^p), 125.2–126.2 (C^o), 128.0 (C^m), 129.3 (Cⁱ), 139.1 (=CH), 147.4 (SiC=), 162.0 (C=O), 180.8 (C=S). Спектр ЯМР ²⁹Si (DMCO-*d*₆), δ , м.д.: 1.3. Найдено, %: C 47.90; H 5.69; Cl 11.10; N 13.14; S 10.04; Si 8.28. C₁₃H₁₈ClN₃OSSi. Вычислено, %: C 47.62; H 5.53; Cl 10.81; N 12.81; S 9.78; Si 8.57.

(E)-N'-Ацетил-N-фенил-3-хлор-3-триметилсилил-2-пропенгидразид (3h). Получен из 50 мг (0.25 ммоль) хлорангидрида **7**. Выход 21 мг (33%), белое кристаллическое вещество выделено колоночной хроматографией на силикагеле (CHCl₃–Et₂O, 1:1), т.пл. 101–102°C. ИК спектр, (KBr), ν , см⁻¹: 3430 ш (NH), 1660 ш (C=O), 1590 с (C=C), 1525 σ (NH), 1240 σ (Si–C), 840 с (Si–C). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м.д.: 0.24 с (9H, CH₃Si), 1.95 с (3H, CH₃), 6.65 с (1H, =CH), 7.41 уш.м (5H, Ph), 10.86 уш.с (1H, NH). Найдено, %: C 54.30; H 6.43; Cl 11.25; N 9.19; Si 8.79. C₁₄H₁₉ClN₂O₂Si. Вычислено, %: C 54.09; H 6.16; Cl 11.41; N 9.01; Si 9.04.

(E,Z)-N'-Бензоил-3-хлор-3-триметилсилил-2-пропенгидразид (3i). Получен из 0.46 г (2.34 ммоль) хлорангидрида **7**. Выход 0.52 г (76%), белое кристаллическое вещество, т.пл. 211–212°C (Et₂O). ИК спектр, (KBr), ν , см⁻¹: 3225 (NH), 1678 σ [C=O(Ph)], 1637 с [C=O(N)], 1604 σ (C=C), 1528 σ (NH), 1252 σ (Si–C), 843 с (Si–C), 710 σ (Si–C). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м.д.: 0.11 с (9H, CH₃Si, *Z*), 0.27 с (9H, CH₃Si, *E*), 6.44 с (1H, =CH, *Z*), 6.64 с (1H, =CH, ³J_{SiH} 6.6 Гц, *E*), 7.46 т (2H, H^m, *J* 7.3 Гц, *E*), 7.54 т (1H, H^p, *J* 7.3 Гц, *E*), 7.82 д (2H, H^o, *J* 8.5 Гц, *Z*), 7.92 д (2H, H^o, *J* 7.3 Гц, *E*), 10.06 д (1H, HNCOPh, *J* 1.9 Гц), 10.41 д (1H, HNCOC=, *J* 1.9 Гц). *E/Z* = ~20:1. Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ , м.д.: -2.7 (CH₃Si), 127.5, 128.0 (C^o, C^m), 128.7 (C^p), 131.3 (=CH), 132.4 (Cⁱ), 147.5

(SiC=), 161.2 (PhC=O), 164.9 (NC=O). Спектр ЯМР ^{29}Si (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.5. Найдено, %: С 52.87; Н 5.51; Cl 12.03; N 9.43; Si 9.38. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{Si}$. Вычислено, %: С 52.60; Н 5.77; Cl 11.94; N 9.44; Si 9.46.

Общая методика гидрохлорирования 2-пропинамидов. Хлороводород пропускали через раствор (1 ммоль) 2-пропинамида **2a**, **b** в хлороформе (15 мл) при комнатной температуре в течение 3 ч. После удаления растворителя полученный 3-хлорпроп-2-енамид очищали перекристаллизацией из бензола (в случае **4a**) или колоночной хроматографией (в случае **4b**).

(Z,E)-3-Хлор-N-фенил-2-пропенамид (4a). Получен из 0.15 г (1 ммоль) *N*-фенил-2-пропинамида **2a**. Выход 0.17 г (90%), желтоватый порошок, т.пл. 120–121°C (бензол) {152–153°C, *E*-изомер [42]}. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3298 ш (NH), 1657 с (C=O), 1597 ср (C=C, Ph), 1546 ср δ (NH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 6.32 д (1H, =CHCO, J 8.4 Гц, *Z*), 6.34 д (1H, =CHCO, J 12.9 Гц, *E*), 6.61 д (1H, ClCH=, J 8.4 Гц, *Z*), 7.06–7.18 м (1H, H^p), 7.24–7.36 м (2H, H^m), 7.39 д (1H, ClCH=, J 12.9 Гц, *E*), 7.42 уш.с (1H, NH, *E*), 7.53 д (2H, H^o , J 6.0 Гц, *E*), 7.57 д (2H, H^o , J 8.0 Гц, *Z*), 8.00 уш.с (1H, NH, *Z*), $E/Z = \sim 1:1$ {ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 6.45 д (1H, =CHCO, J 14 Гц, *E*), 7.52 д (1H, ClCH=, J 14.0 Гц, *E*), 7.52 м (5H, Ph) [50]}. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 120.4 (C^o), 124.9 (C^p , *Z*), 125.1 (C^p , *E*), 125.9, 126.2 (=CCO), 127.4 (ClC=, *Z*), 129.1 (C^m , *E*), 129.2 (C^m , *Z*), 135.2 (ClC=, *E*), 137.2, 137.5 (C^i , *E*), 161.4 (C=O). Найдено, %: С 59.81, Н 4.42, Cl 19.29, N 7.60. $\text{C}_9\text{H}_8\text{ClNO}$. Вычислено, %: С 59.52, Н 4.44, Cl 19.52, N 7.71.

(Z,E)-3-Хлор-1-(морфолин-4-ил)-2-пропенон (4b). Получен из 0.30 г (1.4 ммоль) 1-(морфолин-4-ил)-2-пропинона **2b**; Выход 0.24 г (63%), оранжевое масло выделено колоночной хроматографией на силикагеле (CHCl_3 –MeOH, 10:1). ИК спектр (плёнка), ν , cm^{-1} : 1630 с (C=O), 1580 ср (C=C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 3.37–3.50 м (2H, NCH_2), 3.51–3.78 м (6H, NCH_2 , OCH_2), 6.22 д (1H, =CHCO, J 8.1 Гц, *Z*), 6.33 д (1H, ClCH=, J 8.1 Гц, *Z*), 6.59 д (1H, =CHCO, J 12.8 Гц, *E*), 7.19 д (1H, ClCH=, J 12.8 Гц, *E*), $E/Z = \sim 1:1$. {ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 3.66 уш.с (8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 6.65 д (1H, =CHCO, J 12.9 Гц, *E*), 7.31 д (1H, ClCH=, J

12.9 Гц, *E*) [51]}. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 42.4, 42.9, 46.8, 47.3 (CH_2N), 67.3, 67.6 (CH_2O), 123.9, 124.5, 125.3 (=CCO, ClC=), 136.2 (ClC=, *E*), 163.4, 164.2 (C=O). Найдено, %: С 47.71, Н 5.99, Cl 20.42, N 8.19. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ClNO}_2$. Вычислено, %: С 47.88, Н 5.74, Cl 20.19, N 7.98.

Реакция 3-триметилсилилпропиоловой кислоты 5 с оксалилхлоридом в ДМФА с последующим аминированием. К раствору 0.15 г (1.05 ммоль) 3-триметилсилилпропиоловой кислоты **5** в безводном ДМФА (1.0 мл) прибавляли по каплям 0.28 г (2.20 ммоль) оксалилхлорида при перемешивании в течение 1 ч при комнатной температуре. Из-за сильного осмоления наблюдали окрашивание реакционной смеси до темнокоричневого цвета. Избыток оксалилхлорида удаляли при пониженном давлении. Черный вязкий остаток экстрагировали диэтиловым эфиром (4×5.0 мл). Эфирный экстракт прибавляли по каплям к раствору 0.20 г (2.10 ммоль) анилина **8a** в 10 мл диэтилового эфира. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч, промывали 10 мл 5%-ной HCl. Водный слой экстрагировали эфиром, экстракт сушили над MgSO_4 , растворитель удаляли при пониженном давлении. Получили 0.78 г смеси, содержащей **3a** и **4a**. В спектре ЯМР ^1H реакционной смеси наблюдали два синглетных сигнала 6.48 ($^3J_{\text{SiH}}$ 4.6 Гц) и 6.84 ($^3J_{\text{SiH}}$ 7.7 Гц) принадлежащих винильным протонам *Z*- и *E*-изомеров **3a**, а также два дублета 6.35 (J 12.9 Гц) и 7.39 (J 12.9 Гц), относящихся к винильным протонам *E*-**4a**. Соотношение продуктов по спектру ЯМР ^1H (**3a**:**4a** = 67:33) соответствует выходу 25% (**3a**) и 13% (**4a**), рассчитанному по ЯМР ^1H на исходную 3-триметилсилилпропиоловую кислоту **5**.

***E,Z*-3-Хлор-3-триметилсилил-2-пропеноилхлорид (7).** К раствору 1.34 г (9.42 ммоль) 3-триметилсилилпропиоловой кислоты **5** в безводном ДМФА (8.5 мл) прибавляли по каплям 1.35 г (11.39 ммоль) тионилхлорида при перемешивании в течение 2 ч при 15–17°C. Избыток тионилхлорида удаляли в вакууме, остаток выливали на лёд. Образовавшийся водный слой экстрагировали эфиром, экстракт сушили над Na_2SO_4 . После удаления растворителя при пониженном давлении получили 3-хлор-3-триметилсилилпроп-2-еновую кислоту **6** в виде аморфного вещества. Выход 1.06 г (63%).

ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 2500–3400 ш (ОН), 1670 с (C=O), 1600 с (C=O), 1220 ср (Si–C), 840 с (Si–C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.28 с (9H, CH_3Si , Z), 0.32 с (9H, CH_3Si , E), 6.39 с (1H, =CH, Z), 6.75 с (1H, =CH, E), 10.76 уш.с (1H, COOH), E/Z = ~1.5:1. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: –2.3 (CH_3Si), 126.3 (=CH), 157.5 (SiC=), 168.4 (C=O). Смесь 1.06 г (5.9 ммоль) кислоты **6**, 0.86 г (6.8 ммоль) оксалилхлорида и ДМФА (4 мол %) перемешивали в течение 1 ч и разгоняли в вакууме. Выход 0.74 г (40%, рассчитанный на исходную кислоту **5**), т.кип. 84–85°C (17 мм рт.ст.). ИК спектр, (плёнка), ν , cm^{-1} : 1778 с (C=O), 1744 ср (C=O), 1660 с (C=C), 1640 с (C=C), 1253 с (Si–C), 845 с (Si–C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.29 с (9H, CH_3Si , Z), 0.31 с (9H, CH_3Si , E), 6.65 с (1H, =CH, Z), 7.00 с (1H, =CH, E), E/Z = ~4:1. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: –2.6, –1.4 (CH_3Si), 131.1, 138.0 (=CH), 159.3, 160.0 (SiC=), 163.8, 168.0 (C=O). Спектр ЯМР ^{29}Si (CDCl_3), δ , м.д.: 4.6, 3.4. Найдено, %: C 36.40; H 5.23; Cl 35.70; Si 14.03. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{OSi}$. Вычислено, %: C 36.56; H 5.11; Cl 35.97; Si 14.25.

ВЫВОДЫ

Таким образом, неизвестные ранее, труднодоступные, полифункциональные β -хлор- β -(триметилсилил)пропенамиды и гидразиды были синтезированы на основе триметилсилилпропиоловой кислоты, используя доступные реагенты, преимущественно при комнатной температуре, в отсутствие стадии очистки промежуточной 3-триметилсилил-3-хлорпропеновой кислоты. Полученные нами амиды и гидразиды представляют интерес как полифункциональные реагенты для органического синтеза с четырьмя взаимосвязанными реакционными центрами, лиганды, потенциальные биологически активные вещества, субстраты для синтеза новых биоактивных молекул.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с привлечением оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kira J., Weissman K.J., Müller R. *Nat. Prod. Rep.* **2010**, *27*, 1276–1295. doi 10.1039/c001260m
- Müller S., Rachid S., Hoffmann T., Surup F., Volz C., Zaburanyi N., Müller R. *Chem. Biol.* **2014**, *21*, 855–865. doi 10.1016/j.chembiol.2014.05.012
- Balan D., Burns C.J., Fisk N.G., Hügel H., Huang D.C.S., Segal D., White C., Wagler J., Rizzacasa M.A. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 8147–8153. doi 10.1039/c2ob26649k
- Pradhana T.R., Mohapatra D.K. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 8810–8818. doi 10.1039/c8ob02301h
- Kusuma B.R., Brandt G. E. L., Blagg B.S.J. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 6242–6245. doi 10.1021/ol302999v
- Chen Q.-H., Kingston D.G.I. *Nat. Prod. Rep.* **2014**, *31*, 1202–1226. doi 10.1039/c4np00024b
- Болатхан К., Акмуханова Н.Р., Заядан Б.К., Садвакасова А.К., Синетова М.А., Лось Д.А. *Биотехнология*. **2016**, *32*, 57–66. [Bolatkhan K., Akmukhanova N.R., Zayadan B.K., Sadvakasova A.K., Sinetova M.A., Los D.A. *Appl. Biochem. Microbiol.* **2017**, *53*, 754–760.] doi 10.21519/0234-2758-2016-32-3-57–66
- Huang K.-C., Chen Z., Jiang Y., Akare S., Kolber-Simonds D., Condon K., AgoulNIK S., Tandyke K., Shen Y., Wu K.-M., Mathieu S., Choi H.-wook, Zhu X., Shimizu H., Kotake Y., Gerwick W. H., Uenaka T., Woodall-Jappe M., Nomoto K. *Mol. Cancer Ther.* **2016**, *15*, 1208–1216. doi 10.1158/1535-7163.MCT-15-0648
- Irie R., Takada K., Ise Y., Ohtsuka S., Okada S., Gustafson K.R., Matsunaga S. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5395–5397. doi 10.1021/acs.orglett.7b02835
- Suo R., Takada K., Irie R., Watanabe R., Suzuki T., Ise Y., Ohtsuka S., Okada S., Matsunaga S. *J. Nat. Prod.* **2018**, *81*, 1295–1299. doi 10.1021/acs.jnatprod.8b00180
- Yan R., Bian C., Yu X. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3280–3283. doi 10.1021/ol5012899
- Ee G.C.L., Lim C.M., Rahmani M., Shaari K., Bong C.F.J. *Molecules*. **2010**, *15*, 2398–2404. doi 10.1158/1535-7163.MCT-15-0648
- Bezerra D.P., Pessoa C., Moraes M.O., Saker-Neto N., Silveira E.R., Costa-Lotuf L.V. *Eur. J. Pharm. Sci.* **2013**, *48*, 453–463. doi 10.1016/j.ejps.2012.12.003
- Bezerra D.P., Ferreira P.M.P., Machado C.M.L., Aquino N.C., Silveira E.R., Chammas R., Pessoa C. *Planta Med.* **2015**, *81*, 15–19. doi 10.1055/s-0034-1383363
- Xiao Y., Yang X., Li B., Yuan H., Wan S., Xu Y., Qin Z. *Molecules*. **2011**, *16*, 8945–8957. doi 10.3390/molecules16118945
- Pospisilova S., Jiri K., Michnova H., Kapustikova I., Strharsky T., Oravec M., Moricz A.M., Bakonyi J., Kauerova T., Kollar P., Cizek A., Jampilek J. *Int. J. Mol. Sci.* **2018**, *19*, 2318. doi 10.3390/ijms19082318

17. Elgiushy1 H.R., Hammad S.F., Hassan A.S., Aboutaleb N., Abouzid K.A.M. *J. Appl. Poult. Res.* **2018**, *2*, 221–237.
18. Dai Z., Tian Q., Li Y., Shang S., Luo W., Wang X., Li D., Zhang Y., Li Z., Yuan J. *Molecules.* **2019**, *24*, 4224. doi 10.3390/molecules24234224
19. Bharadwaj K.C. *ChemistrySelect.* **2017**, *2*, 5384–5389. doi 10.1002/slct.201701081
20. Basavaiah D., Reddy G.C., Bharadwaj K.C. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 1157–1162. doi 10.1002/ejoc.201301526
21. Parella R., and Srinivasarao Arulananda Babu S.A. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 12379–12396. doi 10.1021/acs.joc.5b02264
22. Besset T., Cahard D., Pannecoucke X. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 413–418. doi 10.1021/jo402385g
23. Tran G., Confair D., Hesp K.D., Mascitti V., Ellman J.A. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 9243–9252. doi 10.1021/acs.joc.7b01723
24. Garad D.N., Mhaske S.B. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 1863–1870. doi 10.1021/acs.joc.8b02783
25. Yoshimura R., Shibata Y., Tanaka K. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 13164–13171. doi 10.1021/acs.joc.9b01733
26. Chen M-Y., Pannecoucke X., Jubault P., Besset T. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 13194–13202 doi 10.1021/acs.joc.9b01872
27. Andreev M.V., Medvedeva A.S., Larina L.I., Demina M.M. *Mendeleev Commun.* **2017**, *27*, 175–177. doi 10.1016/j.mencom.2017.03.023
28. Capek I. *Designed Monomers and Polymers.* **2016**, *19*, 290–296. doi 10.1080/15685551.2016.1152539
29. Boroujeni K.P., Tohidian Z., Fadavi A., Eskandari M.M., Shahsanaei H.A. *ChemistrySelect.* **2019**, *4*, 7734–7744. doi 10.1002/slct.201900695
30. Jamali A., Moghbeli M.R., Ameli F., Roayaie E., Karambeigi M.S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, 48491. doi 10.1002/app.48491
31. Wu G., Yu L., Jiang X. *Adv. Polym. Technol.* **2018**, *37*, 2763–2773. doi 10.1002/adv.21949.
32. Hasegawa U, Inubushi R., Uyama H., Uematsu T., Kuwabata S., van der Vlies A.J. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* **2015**, *136*, 1174–1181. doi 10.1016/j.colsurfb.2015.11.011.
33. Lei J., Meng J.-P., Tang D.-Y., Frett B., Chen Z.-Z., Xu Z.-G. *Mol. Divers.* **2018**, *22*, 503–516. doi 10.1007/s11030-017-9811-2
34. Андреев М.В., Медведева А.С., Сафронова Л.П. *ЖОрХ.* **2013**, *49*, 839–844. [Andreev M.V., Medvedeva A.S., Safronova L.P. *Russ. J. Org. Chem.* **2013**, *49*, 822–827.] doi 10.1134/S1070428013060031
35. Andreev M.V., Potapov V.A., Musalov M.V., Amosova S.V. *Molecules.* **2020**, *25*, 5940. doi 10.3390/molecules25245940
36. Андреев М.В., Потапов В.А., Мусалов М.В., Ларина Л.И., Амосова С.В. *Изв. АН. Сер. хим.* **2019**, *68*, 2134–2136. [Andreev M.V., Potapov V.A., Musalov M.V., Larina L.I., Amosova S.V. *Russ. Chem. Bull.* **2019**, *68*, 2134–2136.] doi 10.1007/s11172-019-2679-9
37. Aksamentova T.N., Chipanina N.N., Andreev M.V., Sterkhova I.V., Pavlov D.V., Medvedeva A.S. *J. Mol. Struct.* **2020**, *1202*, 127298. doi 10.1016/j.molstruc.2019.127298.
38. Mareev A.V., Andreev M.V., Ushakov I.A. *ChemistrySelect.* **2020**, *5*, 10736–10742. doi 10.1002/slct.202002410
39. Несмеянов А.Н., Рыбинская М.И., Келехсаева Т.Г. *ЖОрХ.* **1968**, *4*, 921–929. [Nesmeyanov A.N., Rybinskaya M.I., Kelekhsaeva T.G. *Russ. J. Org. Chem.* **1968**, *4*, 897–905.]
40. Беляев Н.Н., Воропаева Т.И., Мингалева К.С., Стадничук М.Д. *ЖОХ.* **1984**, *54*, 2582–2590.
41. Медведева А.С., Андреев М.В., Сафронова Л.П., Афонин А.В. *ЖОрХ.* **2005**, *41*, 1493–1496. [Andreev M.V., Medvedeva A.S., Safronova L.P., Afonin A.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2005**, *41*, 1463–1466.] doi 10.1007/s11178-005-0367-8
42. Urdaneta N.A., Herrera J.C., Salazar J., López, S.E. *Synth. Commun.* **2002**, *32*, 3003–3009. doi 10.1081/SCC-120012990
43. Napke M., Kral K., Spannenberg A. *Synthesis.* **2011**, 642–652. doi 10.1055/s-0030-1258399.
44. Urdaneta N. A., Salazar J., Herrera J. C., López S.E. *Synth. Commun.* **2004**, *34*, 657–664. doi 10.1081/SCC-120027713
45. Медведева А.С., Андреев М.В., Сафронова Л.П. *ЖОрХ.* **2010**, *46*, 1463–1466. [Medvedeva A.S., Andreev M.V., Safronova L.P. *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, *46*, 1466–1470.] doi 10.1134/S1070428010100040
46. Андреев М.В., Медведева А.С., Сафронова Л.П., Афонин А.В., Сарапулова Г.И. *ЖОрХ.* **2003**, *39*, 1778–1781. [Andreev M.V., Medvedeva A.S., Safronova L.P., Afonin A.V., Sarapulova G.I. *Russ. J. Org. Chem.* **2003**, *39*, 1706–1709.] doi 10.1023/B:RUJO.0000019731.22994.0d
47. Медведева А.С., Андреев М.В., Сафронова Л.П., Сарапулова Г.И., Павлов Д.В., Афонин А.В. *ЖОрХ.* **2002**, *38*, 20–24. [Medvedeva A.S., Andreev M.V., Safronova, L.P., Sarapulova, G.I., Pavlov D.V., Afonin, A.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, *38*, 10–14.] doi 10.1023/A:1015334204435

48. Kamińska-Trela K., Kania L., Sitkowski J. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, 29–38. doi 10.1016/0022-328X(89)85328-8
49. Щелкунов А.В., Васильева Р.Л., Кричевский Л.А. *Синтез и взаимные превращения монозамещенных ацетиленов*. Ред. З.М. Мулдахметов. Алма-Ата: «Наука» Казахской ССР, **1976**, 212–213.
50. Ohta A., Inagawa Y., Okuwaki Y., Shimazaki M. *Heterocycles*. **1984**, 22, 2369–2373. doi 10.3987/R-1984-10-2369
51. Marcos M., Castro J.L., Castedo L., Riguera R. *Tetrahedron*. **1986**, 42, 649–653. doi 10.1016/S0040-4020(01)87465-2

Synthesis of 3-(Chloro-3-trimethylsilyl)-2-propenamides and Hydrazides Base on 3-(Trimethylsilyl)propionic Acid

M. V. Andreev*, M. M. Demina, A. S. Medvedeva, L. P. Safronova,
A. I. Albanov, and A. V. Afonin

A.E. Favorskii Irkutsk Institute of Chemistry, SB, RAS, ul. Favorskogo, 1, Irkutsk, 664033 Russia

**e-mail: miand@irioch.irk.ru*

Received December 24, 2020; revised December 30, 2020; accepted December 31, 2020

The number of previously unknown hard accessible polyfunctional 3-chloro-3-(trimethylsilyl)-2-propenamides and hydrazides was synthesized by the amination reaction of 3-chloro-3-(trimethylsilyl)-2-propenoyl chloride (using amines, amino alcohols, 2-amino-4-methylpentanoic acid, hydrazines), obtained in turn by hydrohalogenation of 3-trimethylsilylpropionic acid with thionyl chloride in DMF medium followed by chlorination with oxalyl chloride.

Keywords: amides, hydrazides, acylation, chlorination, 3-(trimethylsilyl)propionic acid, amines, amino alcohols, leucine, vinyl chlorides