

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202291791** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2022.09.07

(51) Int. Cl. *C07F 7/18* (2006.01)
C07F 7/08 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2020.12.15

(54) **ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ 1,3-АЛЬФА-ДИЕНОВ (I)**

(31) 19219366.2

(32) 2019.12.23

(33) EP

(86) PCT/EP2020/086174

(87) WO 2021/130058 2021.07.01

(71) Заявитель:
ДСМ АйПи АССЕТС Б.В. (NL)

(72) Изобретатель:

**Бонрат Вернер, Мюллер Марк-Андре,
Вюстенберг Беттина (CH)**

(74) Представитель:

Фелицына С.Б. (RU)

(57) Изобретение касается функционализации некоторых 1,3-альфа-диенов. Эти функционализированные 1,3-альфа-диены представляют собой важные интермедиаты в органическом синтезе (особенно в синтезе каротиноидов, витамина А и/или производных витамина А).

202291791
A1

202291791
A1

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ 1,3-АЛЬФА-ДИЕНОВ (I)

Настоящее изобретение касается функционализации некоторых 1,3-альфа-диенов. Эти функционализированные 1,3-альфа-диены представляют собой важные интермедиаты в органическом синтезе (особенно в синтезе каротиноидов, витамина А и/или производных витамин А).

Настоящее изобретение касается функционализации некоторых 1,3-альфа-диенов путем гидросилилирования с последующим окислением до соответствующих спиртов.

Первой стадией функционализации является гидросилилирование. Неожиданный эффект способа гидросилилирования по настоящему изобретению состоит в том, что продукт 1,4-присоединения образуется как основной продукт. Продукт 1,2-присоединения образуется только в минорных количествах.

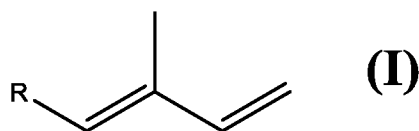
Гидросилилирование является хорошо известной реакцией. Гидросилилирование похожих соединений (таких как описаны и заявлены в настоящей заявке) известно в предшествующем уровне техники (см. I. Ojima et al, Journal of Organometallic Chemistry 1978, 157(3), 359-372).

Во всех примерах гидросилилирования схожих соединений, известных в предшествующем уровне техники, продукт 1,2-присоединения является основным. В реакциях, описанных в работе (I. Ojima et al, Journal of Organometallic Chemistry 1978, 157(3), 359-37), соотношение продукта 1,2-присоединения к продукту 1,4-присоединения всегда составляет по меньшей мере 3:1.

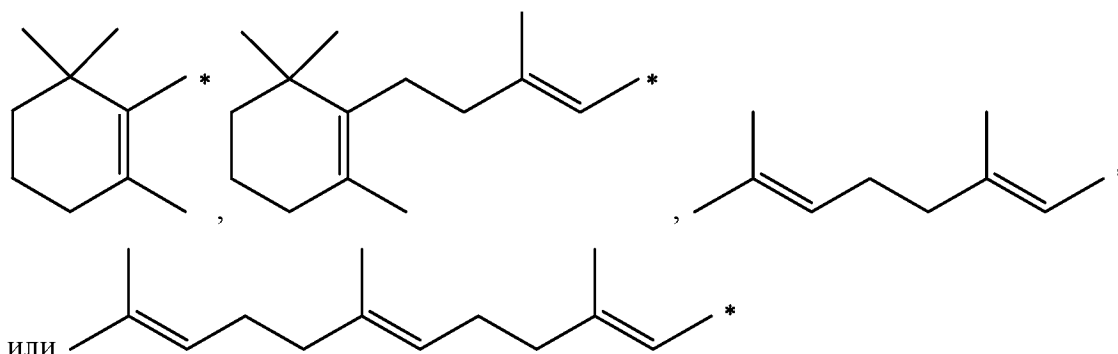
Продукт 1,4-присоединения является очень интересным интермедиатом для органического синтеза, особенно в синтезе каротиноидов, витамина А и производных витамина А.

Поэтому есть потребность в способе гидросилилирования, позволяющем получать 1,4-аддукт как основной, с высоким общим выходом.

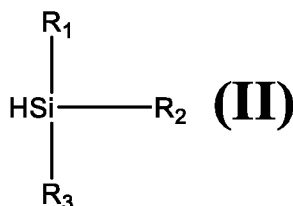
Таким образом, настоящее изобретение касается способа гидросилилирования (P), в котором соединение формулы (I)



где R представляет собой



(где звездочка указывает место связывания) реагирует с соединением формулы (II)



где

R_1 представляет собой $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ или фенил,

R_2 представляет собой $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ или $-(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$,

R_3 представляет собой $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ или $-(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$,

в присутствии по меньшей мере одного катализатора на основе переходного металла.

Гидросилилирование можно проводить с растворителем или без растворителя.

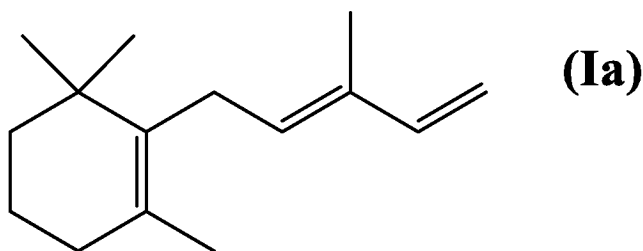
Если используется растворитель, то растворитель должен быть инертным.

Предпочтительно, гидросилилирование проводят без растворителя.

Таким образом, настоящее изобретение касается также способа гидросилилирования (P1), который представляет собой способ гидросилилирования (P), где процесс проводят в инертном растворителе.

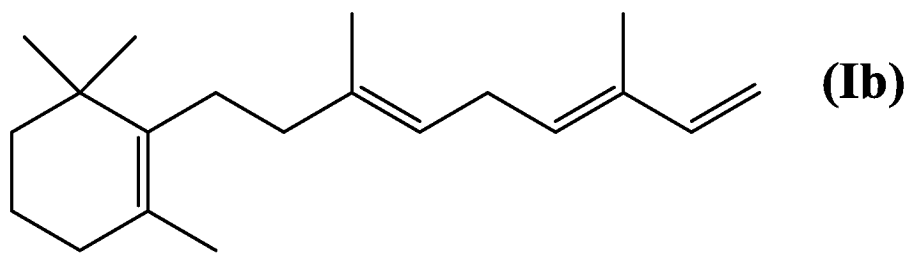
Таким образом, настоящее изобретение касается также способа гидросилилирования (P2), который представляет собой способ гидросилилирования (P), где процесс проводят без растворителя.

Предпочтительным является способ, в котором соединение формулы (Ia)



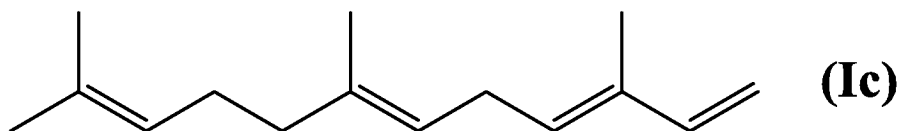
применяется в качестве исходного вещества.

Также предпочтительным является способ, в котором соединение формулы (Ib)



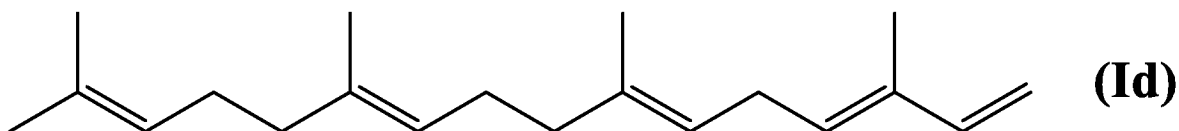
применяется в качестве исходного вещества.

Также предпочтительным является способ, в котором соединение формулы (Ic)



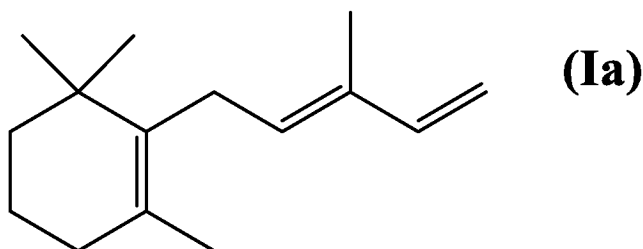
применяется в качестве исходного вещества.

Также предпочтительным является способ, в котором соединение формулы (Id)



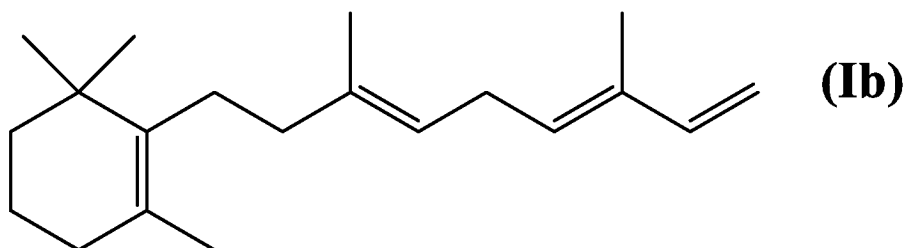
применяется в качестве исходного вещества.

Таким образом, настоящее изобретение касается также способа гидросилилирования (P3), который представляет собой способ гидросилилирования (P), (P1) или (P2), в котором соединение формулы (Ia)



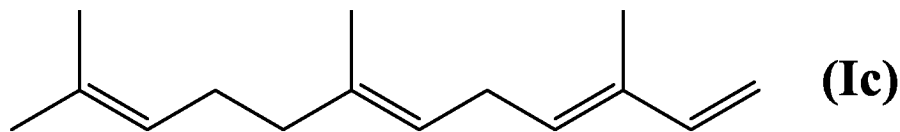
применяется в качестве исходного вещества.

Таким образом, настоящее изобретение касается также способа гидросилилирования (P3'), который представляет собой способ гидросилилирования (P), (P1) или (P2), в котором соединение формулы (Ib)



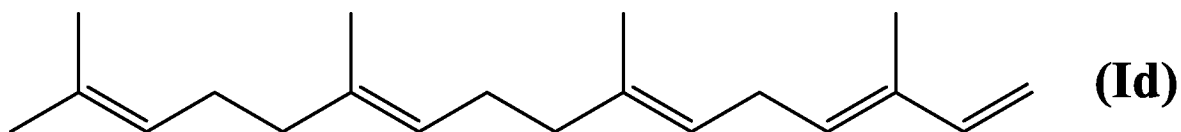
применяется в качестве исходного вещества.

Таким образом, настоящее изобретение касается также способа гидросилилирования (P3''), который представляет собой способ гидросилилирования (P), (P1) или (P2), в котором соединение формулы (Ic)



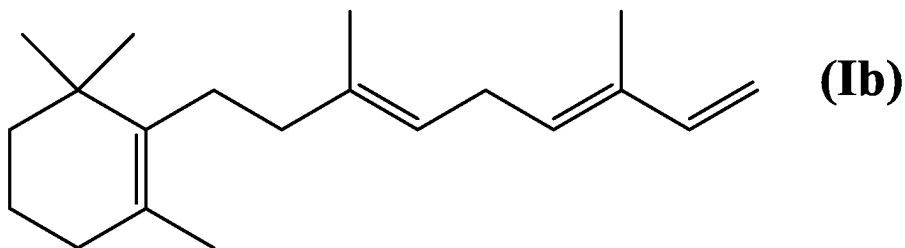
применяется в качестве исходного вещества.

Таким образом, настоящее изобретение касается также способа гидросилилирования (P3'''), который представляет собой способ гидросилилирования (P), (P1) или (P2), в котором соединение формулы (Id)



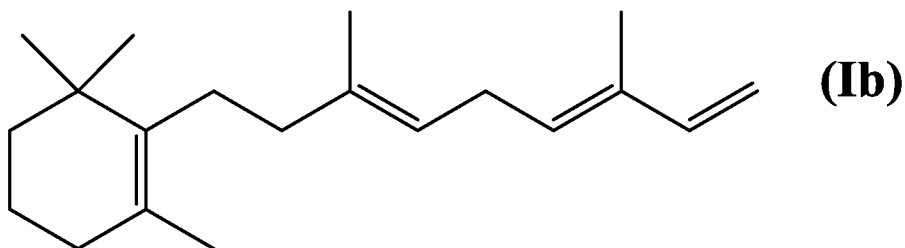
применяется в качестве исходного вещества.

Кроме того, соединение формулы (Ib)

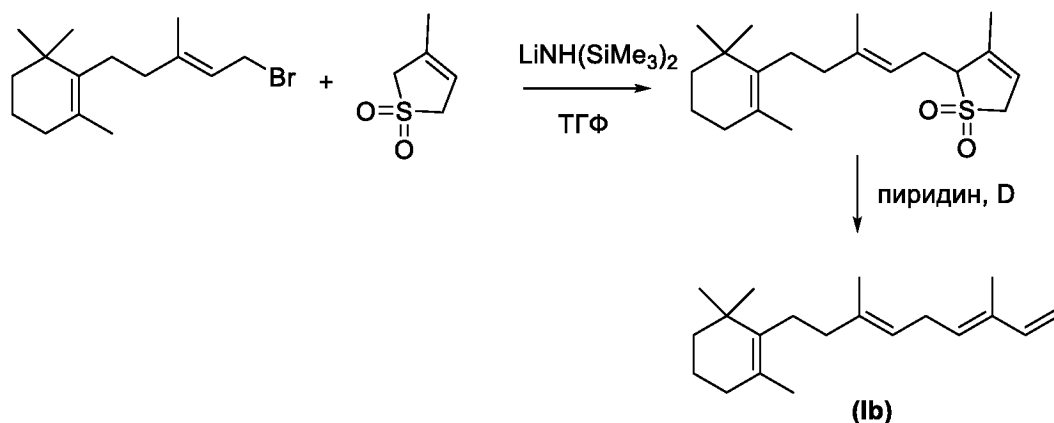


является новым.

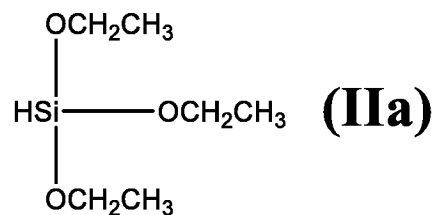
Таким образом, настоящее изобретение касается также соединение формулы (Ib)



Пусть синтеза соединение (Ib) с хорошим выходом является следующий:

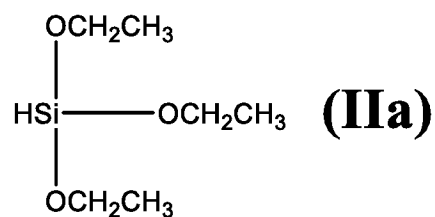


Предпочтительным является способ, в котором соединение формулы (IIa)



применяется в качестве гидросилилирующего реагента.

Таким образом, настоящее изобретение касается также способа гидросилилирования (P4), который представляет собой способ гидросилилирования (P), (P1), (P2), (P3), (P3'), (P3'') или (P3'''), в котором соединение формулы (IIa)



применяется в качестве гидросилилирующего реагента.

Соединение формулы (II) добавляют в реакционную смесь обычно в эквимольном количестве относительно соединения формулы (I). Можно добавлять небольшой избыток соединения формулы (II) относительно соединения формулы (I). Предпочтительным является эквимольное количество.

Настоящее изобретение касается также способа гидросилилирования (P5), который представляет собой способ гидросилилирования (P), (P1), (P2), (P3), (P3'), (P3''), (P3''') или (P4), в котором соединение формулы (II) добавляют в реакционную смесь в эквимольном количестве относительно соединения формулы (I).

Процесс по настоящему изобретению проводят в присутствии по меньшей мере одного катализатора на основе переходного металла, предпочтительно Rh катализатора.

Особенно предпочтительным катализатором является трис(трифенилфосфин)родия (I) хлорид.

Таким образом, настоящее изобретение касается также способа гидросилилирования (P6), который представляет собой способ гидросилилирования (P), (P1), (P2), (P3), (P3'), (P3''), (P3'''), (P4) или (P5), в котором катализатор представляет собой трис(трифенилфосфин)родия (I) хлорид.

Катализатор добавляют в небольших количествах. Обычным (а также предпочтительным) является диапазон 0.01 – 0.5 мол.% относительно соединения формулы (I). Более предпочтительным является диапазон 0.05 – 0.3 мол.% относительно соединения формулы (I).

Настоящее изобретение касается также способа гидросилилирования (P7), который представляет собой способ гидросилилирования (P), (P1), (P2), (P3), (P3'), (P3''), (P3'''), (P4), (P5) или (P6), в котором катализатор применяется в количестве 0.01 – 0.5 мол.% относительно соединения формулы (I). Более предпочтительным является диапазон 0.05 – 0.3 мол.% относительно соединения формулы (I).

Реакцию гидросилилирования обычно проводят в интервале температур от 25°C до 100°C. Предпочтительно применение повышенных температур (от 30°C до 100°C).

Настоящее изобретение касается также способа гидросилилирования (P8), который представляет собой способ гидросилилирования (P), (P1), (P2), (P3), (P3'), (P3''), (P3'''), (P4), (P5), (P6) или (P7), в котором процесс проводят в интервале температур от 25°C до 100°C.

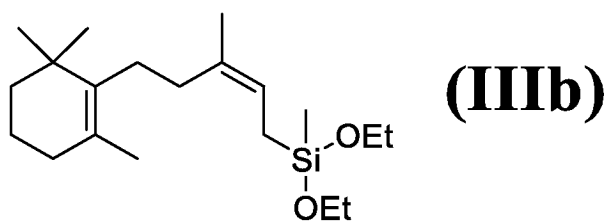
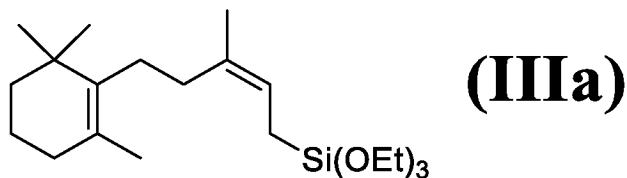
Настоящее изобретение касается также способа гидросилилирования (P8'), который представляет собой способ гидросилилирования (P8), в котором процесс проводят в интервале температур от 30°C до 100°C.

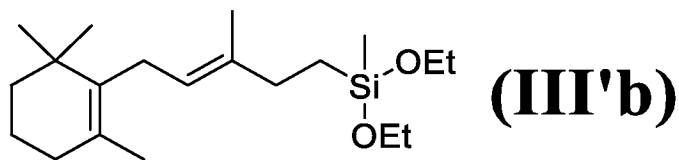
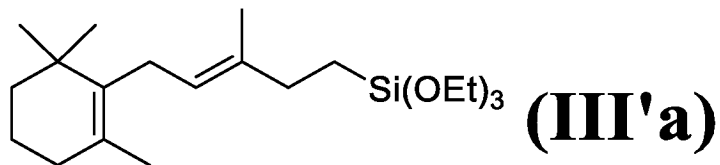
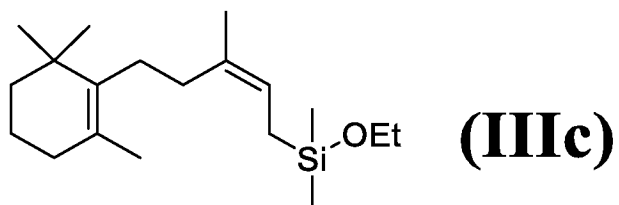
Кроме того, реакцию гидросилилирования можно проводить в атмосфере инертного газа (обычно газообразный N₂).

Настоящее изобретение касается также способа гидросилилирования (P9), который представляет собой способ гидросилилирования (P), (P1), (P2), (P3), (P3'), (P3''), (P3'''), (P4), (P5), (P6), (P7), (P8) или (P8'), в котором процесс проводят в атмосфере инертного газа (обычно газообразный N₂).

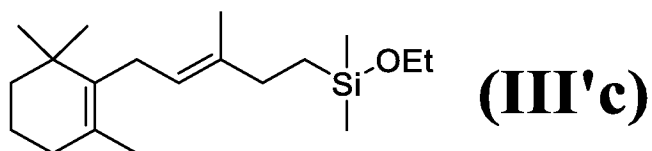
Кроме того, некоторые из полученных продуктов реакции (соединения формул (III) и (III')) по способу гидросилилирования согласно настоящему изобретению являются новыми соединениями.

Следующие соединения (формулы (IIIa), (IIIb), (IIIc), (III'a), (III'b) и (III'c)) являются новыми:

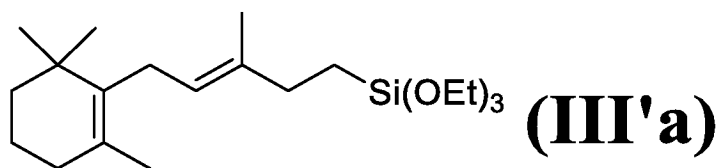
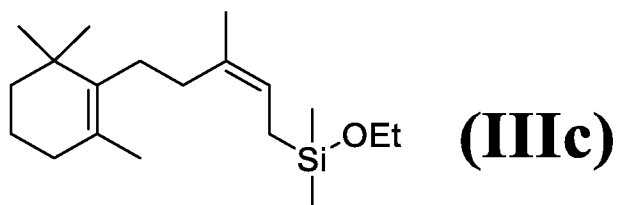
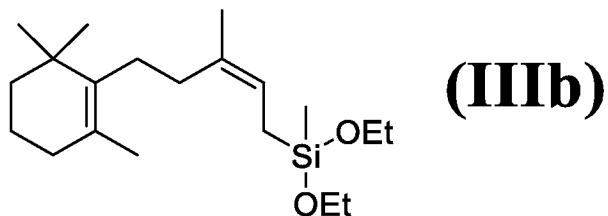
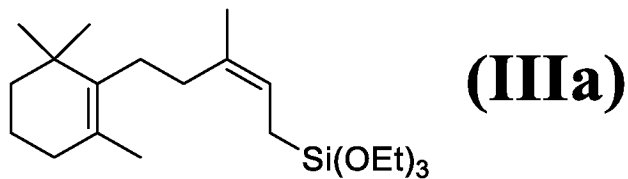


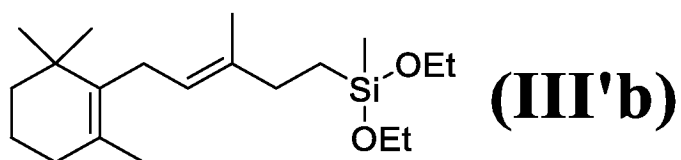


и

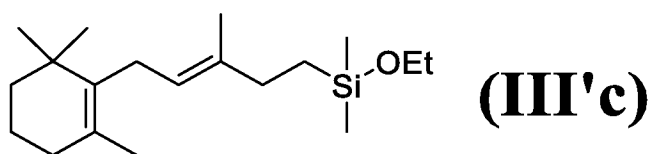


Другим вариантом осуществления настоящего изобретения являются соединения формул (IIIa), (IIIb), (IIIc), (III'a), (III'b) и (III'c):

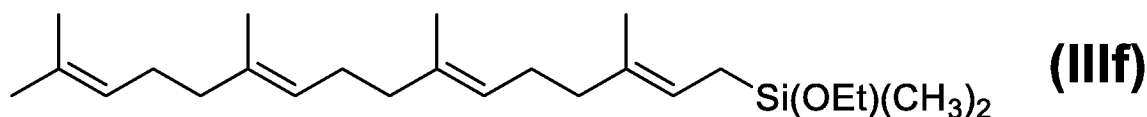
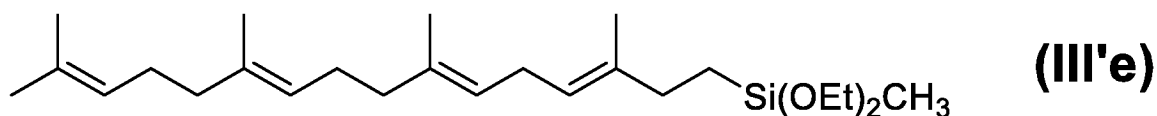
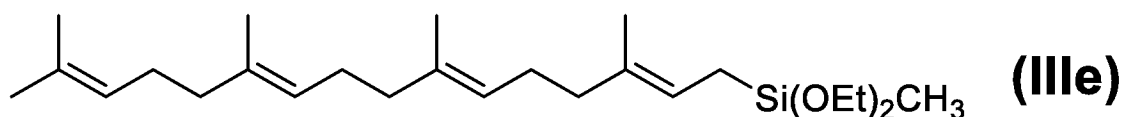
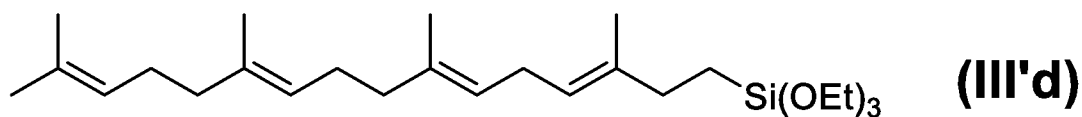
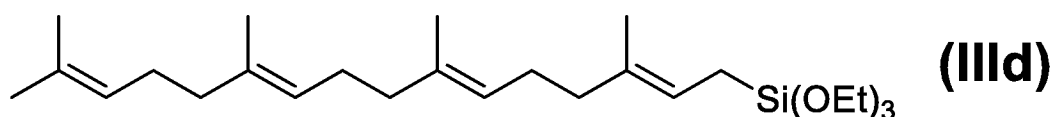




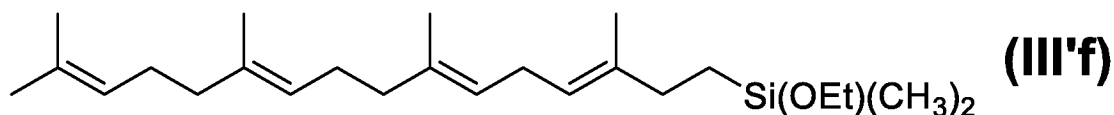
и



Кроме того, следующие соединения формул (III'd), (III'e), (III'f), (III'd'), (III'e') и (III'f') являются новыми:

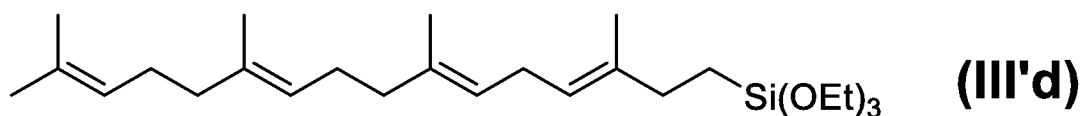
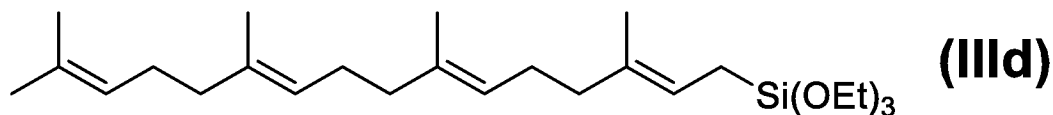


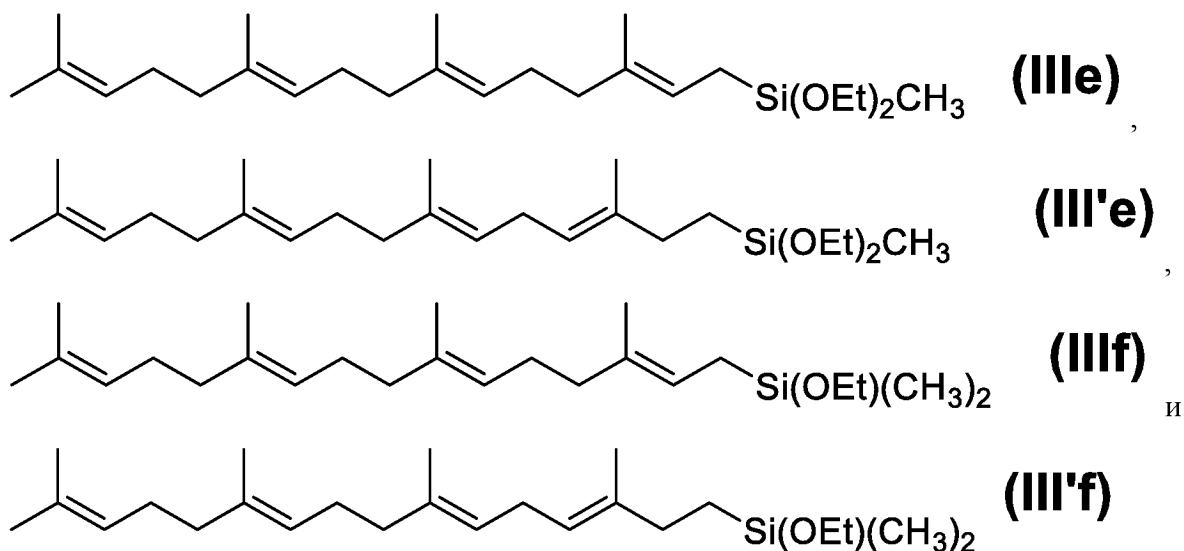
и



Понятно, что соединения формул (III'd), (III'e), (III'f), (III'd'), (III'e') и (III'f') могут находиться в любой из E/Z изомерных форм.

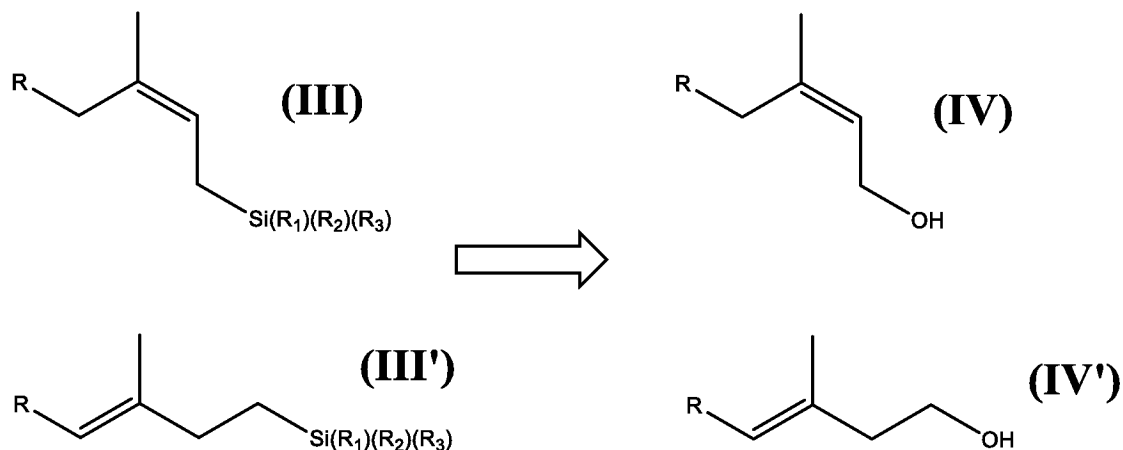
Другим вариантом осуществления настоящего изобретения являются соединения формул (III'd), (III'e), (III'f), (III'd'), (III'e') и (III'f')





Исходное вещество, т.е. соединения формулы (I) (если они не являются коммерчески доступными) могут быть получены общеизвестными способами (см. Desai, Shailesh R. et al., Tetrahedron 1992, 48(3), 481-490).

Для получения интермедиатов, которые хорошо подходят для органического синтеза (особенно для получения каротиноидов, витамина А и производных витамина А), продукты реакции по способу гидросилилирования согласно настоящему изобретению (соединения формул (III) и (III')) превращают в спирты окислительным расщеплением, как показано на изображенной ниже схеме



Окислительное расщепление проводят согласно хорошо известным методикам. Обычно и предпочтительно окислительное расщепление проводят в присутствии пероксида водорода и основания.

Приведенный ниже пример иллюстрирует настоящее изобретение. Все части означают весовые части, а температура дана в °С.

Примеры

Пример 1:

В 5-миллилитровую колбу в атмосфере инертного газа последовательно добавляли цикло-альфа-фарнезен (соединение формулы (Ia)) (1.00 г, 4.08 ммоль), триэтоксисилан (0.758 мл, 4.08 ммоль) и трис(трифенилфосфин)родия (I) хлорид (3.78 мг, 4.08 мкмоль, 0.1 мол.%). Реакционную смесь нагревали до 65°C в масляной бане и перемешивали в течение 24 часов. После этого масляную баню убрали, и реакционную смесь оставляли охлаждаться до комнатной температуры. Без дополнительной обработки получали сырой продукт в виде смеси продуктов 1,4-присоединения и 1,2-присоединения (соединения формул (IIIa) и (III'a)) (1.64 г, 64.4% чистота согласно колич.ЯМР, 84% выход, 2a/3a = 83:17) и очищали методом колоночной хроматографии (SiO₂, циклогексан/диизопропиловый эфир 9:1).

Пример 2:

В 5-миллилитровую колбу в атмосфере инертного газа последовательно добавляли цикло-альфа-фарнезен (соединение формулы (Ia)) (1.00 г, 4.08 ммоль), диэтоксиметилсилан (0.653 мл, 4.08 ммоль) трис(трифенилфосфин)родия (I) хлорид (3.78 мг, 4.08 мкмоль, 0.1 мол.%). Реакционную смесь нагревали до 65°C в масляной бане и перемешивали в течение 21.5 часов. После этого масляную баню убрали, и реакционную смесь оставляли охлаждаться до комнатной температуры. Без дополнительной обработки получали сырой продукт в виде смеси продуктов 1,4-присоединения и 1,2-присоединения (соединения формул (IIIb) и (III'b)) (1.50 г, 78.2% чистота согласно колич.ЯМР, 85% выход, 2b/3b = 46:54) и очищали методом колоночной хроматографии (SiO₂, циклогексан/диизопропиловый эфир 9:1).

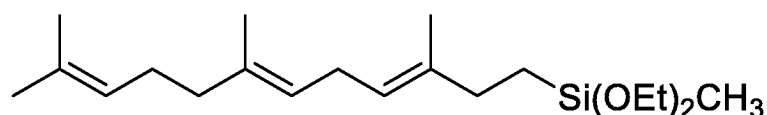
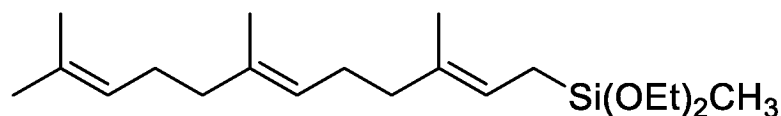
Пример 3:

В 5-миллилитровую колбу в атмосфере инертного газа последовательно добавляли цикло-альфа-фарнезен (соединение формулы (Ia)) (1.00 г, 4.16 ммоль), диметилэтоксисилан (0.610 мл, 4.16 ммоль) и трис(трифенилфосфин)родия (I) хлорид (3.85 мг, 4.16 мкмоль, 0.1 мол.%). Реакционную смесь нагревали до 65°C в масляной бане и перемешивали в течение 16 часов. После этого масляную баню убрали, и реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры. Без дополнительной обработки получали сырой продукт в виде смеси продуктов 1,4-присоединения и 1,2-присоединения (соединения формул (IIIc) и (III'c)) (1.43 г, 77% чистота согласно колич.ЯМР, 86% выход, 2c/3c = 33:67) и очищали методом колоночной хроматографии (SiO₂, циклогексан/диизопропиловый эфир 95:5).

Пример 4:

В 5-миллилитровую колбу в атмосфере инертного газа последовательно добавляли альфа-фарнезен (Соединение формулы (Ic)) (0.75 г, 99.4%, 3.65 ммоль),

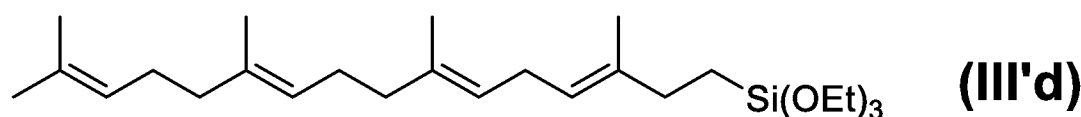
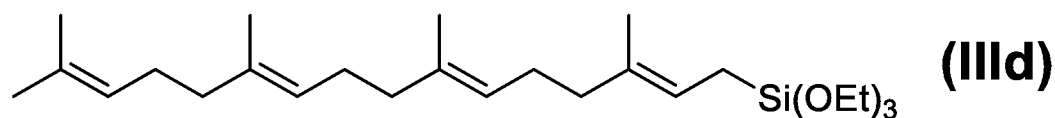
диэтоксиметилсилан (0.584 мл, 3.62 ммоль) и трис(трифенилфосфин)родия (I) хлорид (3.38 мг, 3.65 мкмоль). Реакционную смесь нагревали до 65°C в масляной бане и перемешивали в течение 23 часов. После этого масляную баню убрали, и реакционную смесь оставляли охлаждаться до комнатной температуры. Без дополнительной обработки получали сырой продукт в виде смеси продуктов 1,4-присоединения и 1,2-присоединения, имеющих следующие формулы:



(1.19 г, 79.3% чистота согласно колич.ЯМР, 76% выход, (III'd)/(III'd) = 84:16 [(III'd)/(III'd) соотношение определено по соотношению % площадей в ГХ/МС хроматограмме!]) и очищали методом колоночной хроматографии (SiO₂, циклогексан/диизопропиловый эфир 95:5).

Пример 5:

В 5-миллилитровую колбу в атмосфере инертного газа последовательно добавляли альфа-спринген (Соединение формулы (Id)) (0.300 г, 83.1%, 0.915 ммоль), триэтоксисилан (0.179 мл, 0.915 ммоль) и трис(трифенилфосфин)родия (I) хлорид (4.23 мг, 4.57 мкмоль). Реакционную смесь нагревали до 65°C в масляной бане и перемешивали в течение 4 часов. После этого масляную баню убрали, и реакционную смесь оставляли охлаждаться до комнатной температуры. Получали сырой продукт в виде бледно-коричневой жидкости, проводили ее анализ без дополнительной обработки (490.7 мг, 75.7% чистота согласно колич.ЯМР, 93% выход (согласно данным ГХ/МС, главным образом продукт 1,4-присоединения).



Пример 6 (синтез соединения формулы (Ib))

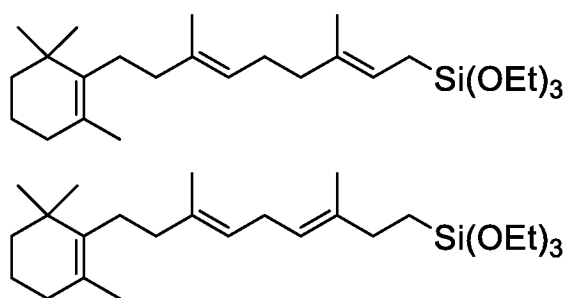
В атмосфере инертного газа растворяли 2,5-дигидро-3-метилтиофен-1,1-диоксид (8.68 г, 65.6 ммоль) в тетрагидрофуране (135 мл) и добавляли 1-(5-бром-3-метил-3-пентенил)-2,6,6-триметил-циклогексен (24.16 г, 65.6 ммоль). Полученный коричневый раствор охлаждали до -78°C. При этой температуре добавляли лития

бис(триметилсилил)амид по каплям в течение 50 минут (экзотермическая реакция). После окончания добавления реакцию смесь перемешивали еще 15 минут при -78°C . Затем реакцию смесь оставляли нагреваться до 0°C , гасили насыщенным водным раствором хлорида аммония (90 мл) и перемешивали в течение 15 минут. За это время формировался белый твердый осадок, который растворяли добавлением воды. Слои разделяли, и водную фазу экстрагировали тетрагидрофураном (1 x 100 мл). Объединенные органические слои фильтровали и упаривали при пониженном давлении. Полученную оранжевую суспензию (26.6 г) растворяли в смеси гептан/этилацетат 95:5 об/об (60 мл) и очищали методом колоночной хроматографии (13.53 г, 61% выход).

Очищенный продукт (10.08 г, 30.0 ммоль) растворяли в пиридине (120 мл), и полученный желтый раствор нагревали до кипения (115°C). Через 3 часа реакцию смесь охлаждали до комнатной температуры и добавляли ВНТ (1 мг). Затем пиридин удаляли отгонкой при 45°C и 25 мбар (2 часа). Остаток от упаривания растворяли в гептане, фильтровали через силикагель (24 г SiO_2 , 7 мл гептана) и упаривали при пониженном давлении. Продукт (соединение формулы (Ib)) получали в виде желтой жидкости (7.46 г) с выходом 87% (95.4% чистота).

Пример 7:

В 5-миллилитровую колбу в атмосфере инертного газа последовательно добавляли альфа-диен (соединение формулы (Ib)) (3.50 г, 95.4%, 12.25 ммоль), триэтоксисилан (2.394 мл, 12.25 ммоль) и трис(трифенилфосфин)родия (I) хлорид (11 мг, 12 мкмоль, 0.1 мол.%). Реакционную смесь нагревали до 65°C в масляной бане и перемешивали в течение 5.5 часов. После этого масляную баню убирали, и реакцию смесь оставляли охлаждаться до комнатной температуры. Без дополнительной обработки получали сырой продукт в виде смеси продуктов 1,4-присоединения и 1,2-присоединения

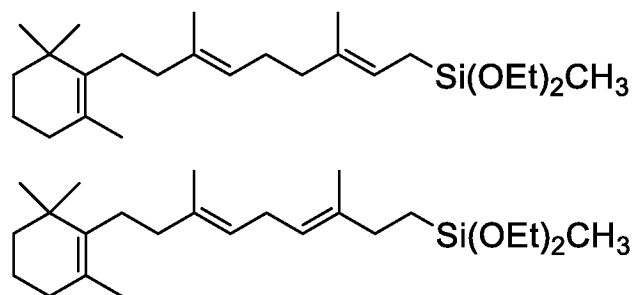


(5.44 г, 84.7% чистота согласно колич.ЯМР, 86% выход, (IIIe)/(III'e) = 90:10).

Пример 8:

В 5-миллилитровую колбу в атмосфере инертного газа последовательно добавляли альфа-диен (11) (500 мг, 95.4%, 1.751 ммоль), диэтоксиметилсилан (280 мкл, 1.751 ммоль) и трис(трифенилфосфин)родия (I) хлорид (1.62 мг, 1.751 мкмоль, 0.1 мол.%).

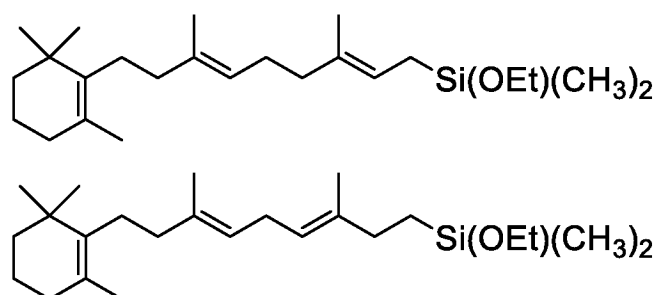
Реакционную смесь нагревали до 65°C в масляной бане и перемешивали в течение 4.5 часов. После этого масляную баню убрали, и реакционную смесь оставляли охлаждаться до комнатной температуры. Без дополнительной обработки получали сырой продукт в виде смеси продуктов 1,4-присоединения и 1,2-присоединения



(714.6 мг, 75.6% чистота согласно колич.ЯМР, 76% выход, (III'f)/(III'f) = 78:22).

Пример 9:

В 5-миллилитровую колбу в атмосфере инертного газа последовательно добавляли альфа-диен (500 мг, 95.4%, 1.751 ммоль), димилэтоксисилан (256 мкл, 1.751 ммоль) и трис(трифенилфосфин)родия (I) хлорид (1.62 мг, 1.751 мкмоль, 0.1 мол.%). Реакционную смесь нагревали до 65°C в масляной бане и перемешивали в течение 3 часов. После этого масляную баню убрали, и реакционную смесь оставляли охлаждаться до комнатной температуры. Без дополнительной обработки получали сырой продукт в виде смеси продуктов 1,4-присоединения и 1,2-присоединения

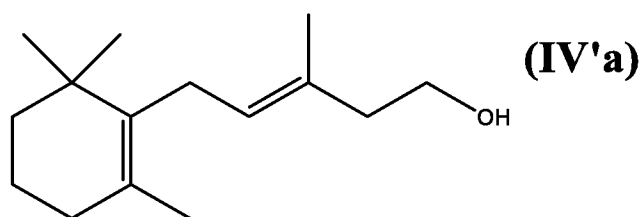
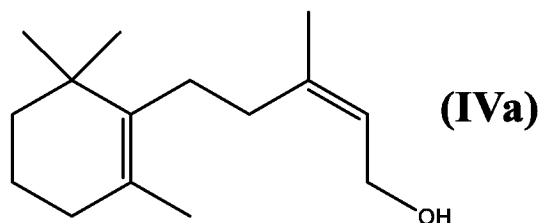


671.7 мг, 78.1% чистота согласно колич.ЯМР, 80% выход, (III'g)/(III'g) = 77:23).

Пример 10:

В 25-миллилитровой колбе в атмосфере инертного газа растворяли (E)-триэтокси(3-метил-5-(2,6,6-триметилциклогекс-1-ен-1-ил)пент-2-ен-1-ил)силан (500 мг, 1.276 ммоль) в ТГФ (2.50 мл) и метаноле (2.500 мл). Добавляли бикарбонат калия (128 мг, 1.276 ммоль) и H₂O₂ (0.521 мл, 5.11 ммоль), и реакционную смесь нагревали до кипения. Через 2 часа реакционную смесь охлаждали до 0°C. Добавляли насыщенный раствор бикарбоната натрия (10 мл), полученную смесь разводили диэтиловым эфиром (20 мл) и переносили в делительную воронку. Слои разделяли. Органический слой промывали полунасыщенным раствором хлорида натрия (2 x 20 мл), и водные слои еще раз экстрагировали диэтиловым эфиром (2 x 20 мл). Объединенные органические слои

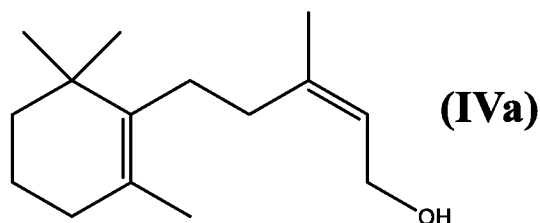
сушили над сульфатом натрия и упаривали при пониженном давлении (роторный испаритель, 35°C), получая 300 мг сырого продукта (77.8% чистота согласно колич.ЯМР, 82% выход) в виде смеси региоизомеров – соединений формулы (IVa) и (IV'a)

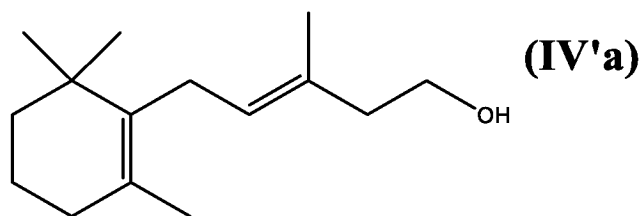


в соотношении 84:16 (IVa : (IV'a)). Полученное вещество очищали методом колоночной хроматографии (SiO₂, циклогексан/этилацетат 8:2).

Пример 11:

В 10-миллилитровой колбе в атмосфере инертного газа растворяли (E)-диэтокси(метил)(3-метил-5-(2,6,6-триметилциклогекс-1-ен-1-ил)пент-2-ен-1-ил)силан (300 мг, 0.811 ммоль) в ТГФ (2.50 мл) и метаноле (2.500 мл). Добавляли бикарбонат калия (81 мг, 0.811 ммоль) и H₂O₂ (0.331 мл, 3.24 ммоль), и реакционную смесь нагревали до кипения. Через 2.5 часа реакционную смесь охлаждали до 0°C. Добавляли насыщенный раствор бикарбоната натрия (10 мл), полученную смесь разводили диэтиловым эфиром (20 мл) и переносили в делительную воронку. Слои разделяли. Органический слой промывали полунасыщенным раствором хлорида натрия (2 x 20 мл), и водные слои еще раз экстрагировали диэтиловым эфиром (2 x 20 мл). Объединенные органические слои сушили над сульфатом натрия и упаривали при пониженном давлении (роторный испаритель, 35°C), получая 281 мг сырого продукта (63.3% чистота согласно колич.ЯМР, 99% выход) в виде смеси региоизомеров – соединений формулы (IVa) и (IV'a)



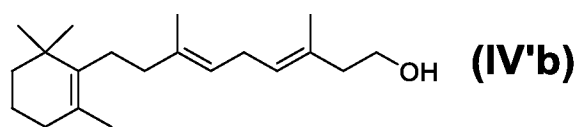
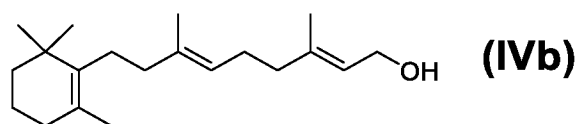


в соотношении 40:60 (IVa : (IV'a)).

Полученное вещество очищали методом колоночной хроматографии (SiO₂, циклогексан/этилацетат 8:2).

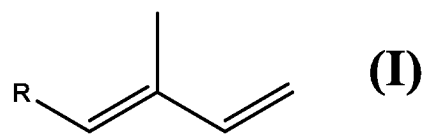
Пример 12:

((2E,6E)-3,7-диметил-9-(2,6,6-триметилциклогекс-1-ен-1-ил)нона-2,6-диен-1-ил)триэтоксисилан (5.39 г, 10.45 ммоль) растворяли в ТГФ (35 мл) и метаноле (35 мл). Добавляли бикарбонат калия (1.046 г, 10.45 ммоль) и 30% пероксид водорода (4.27 мл, 41.8 ммоль, полученную смесь нагревали до кипения. Через 4.5 часа реакционную смесь охлаждали до 0°C и добавляли насыщенный водный раствор NaHCO₃ (100 мл). Полученную смесь переносили в делительную воронку и разводили диэтиловым эфиром (200 мл). Слои разделяли, и органическую фазу промывали полунасыщенным раствором хлорида натрия (2 x 200 мл). Водные слои экстрагировали диэтиловым эфиром (2 x 200 мл). Объединенные органические слои сушили над сульфатом натрия, фильтровали и упаривали при пониженном давлении при 35°C, получая сырой продукт (3.76 г). Полученный сырой продукт очищали методом колоночной хроматографии (SiO₂, циклогексан/этилацетат 8:2). Получали 2.23 г продукта (88.3% чистота согласно колич.ЯМР) в виде смеси региоизомеров формулы (IVb) и (IV'b)



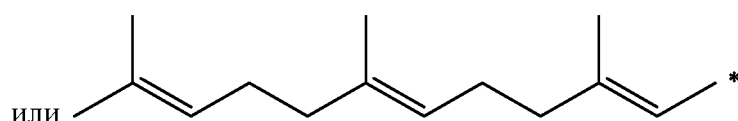
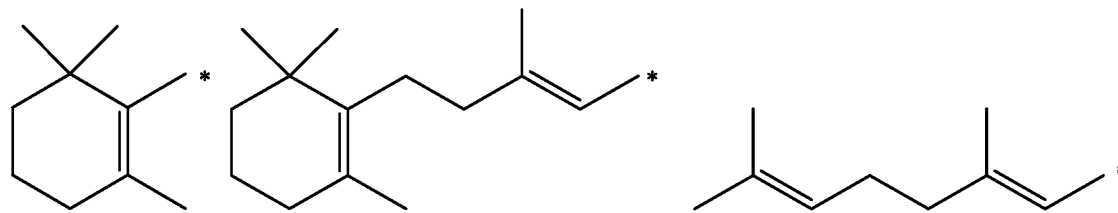
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ гидросилилирования,

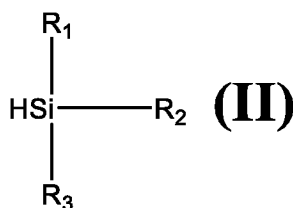


в котором соединение формулы (I)

где R представляет собой



(где звездочка указывает место связывания), реагирует с соединением формулы (II)



где

R₁ представляет собой -CH₃, -CH₂CH₃, - (OCH₂CH₃) или фенил,

R₂ представляет собой -CH₃, -CH₂CH₃ или - (OCH₂CH₃),

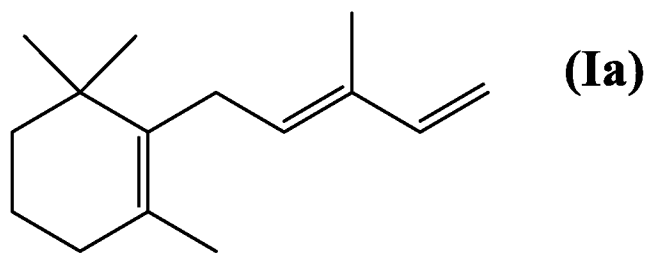
R₃ представляет собой -CH₃, -CH₂CH₃ или - (OCH₂CH₃),

в присутствии по меньшей мере одного катализатора на основе переходного металла.

2. Способ по п. 1, в котором процесс проводят в инертном растворителе.

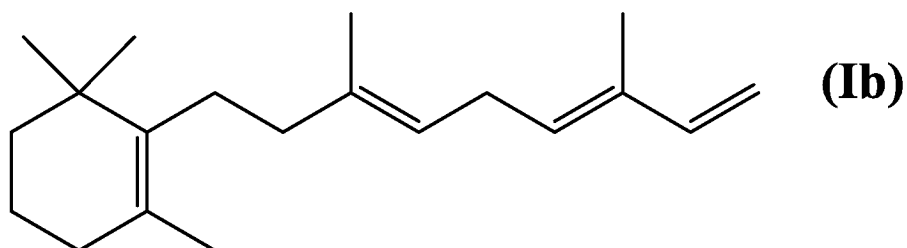
3. Способ по п. 1, в котором процесс проводят без растворителя.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором соединение формулы (Ia)



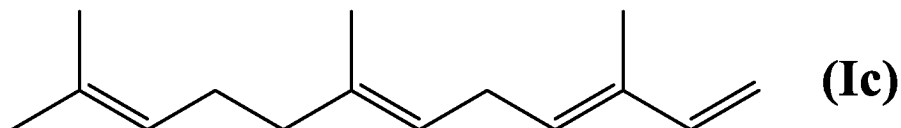
применяется в качестве исходного вещества.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов 1 – 3, в котором соединение формулы (Ib)



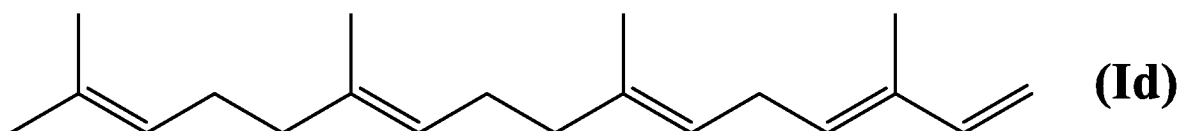
применяется в качестве исходного вещества.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов 1 – 3, в котором соединение формулы (Ic)



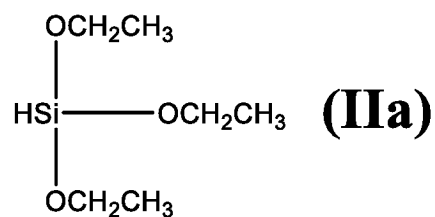
применяется в качестве исходного вещества.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов 1 – 3, в котором соединение формулы (Id)



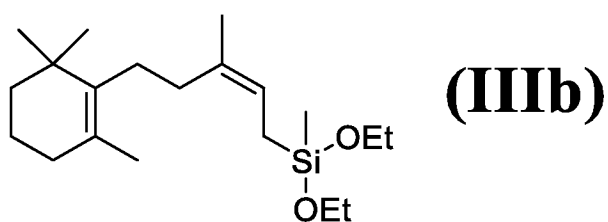
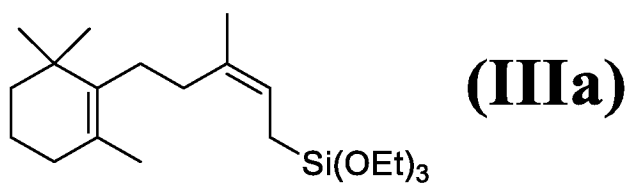
применяется в качестве исходного вещества.

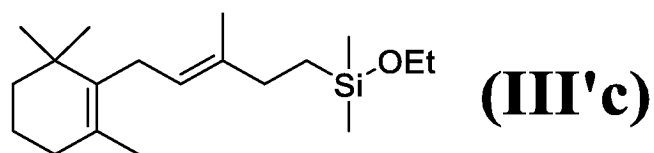
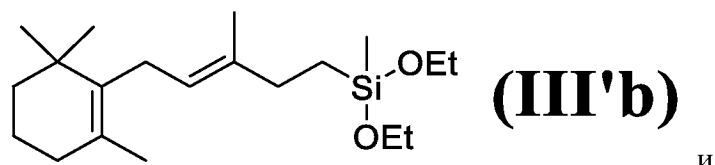
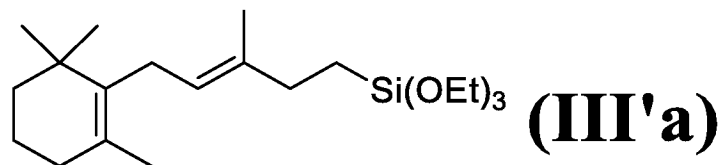
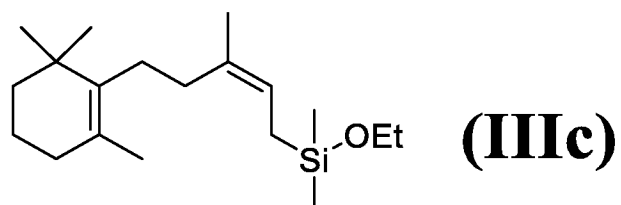
8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором соединение формулы (IIa)



применяется в качестве гидросилилирующего реагента.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором соединение формулы (II) добавляют в реакционную смесь в эквимольном количестве относительно соединения формулы (I).
10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором катализатор представляет собой трис(трифенилфосфин)родия (I) хлорид.
11. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором катализатор применяется в количестве 0.01 – 0.5 мол.% относительно соединения формулы (I). Более предпочтительным является диапазон 0.05 – 0.3 мол.% относительно соединения формулы (I).
12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором процесс проводят в интервале температур от 25°C до 100°C
13. Окислительное расщепление продукта реакции, полученного по любому из предшествующих пунктов, которое проводят в присутствии пероксида водорода и основания.
14. Соединения формул (IIIa), (IIIb), (IIIc), (III'a), (III'b) и (III'c)





15. Соединения формул (III'd), (III'e), (III'f), (III'd'), (III'e') и (III'f')

