

О. А. Замышляева, А. Г. Шипов, Е. П. Крамарова, Вад. В. Негребецкий,
Ю. Э. Овчинников, С. А. Погожих, Ю. И. Бауков

**СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
4-АЦИЛ-2,6-ДИСИЛАПИПЕРАЗИНОВ.
МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛ-4-ФОРМИЛ-2,6-ДИСИЛАПИПЕРАЗИНА**

Разработан одnoreакторный синтез 4-ацил-2,6-дисилапиперазинов из амидов карбоновых кислот путем их обработки смесью гексаметилдисилазана и диметилхлорметилхлорсилана с последующим аминированием аммиаком или первичными аминами образующихся при этом N,N-бис(диметилхлорсилилметил)амидов, представляющих собой производные пентакоординированного кремния. Изучены гидролитическая стабильность 4-ацил-2,6-дисилапиперазинов и их взаимодействие с бензолсульфонамидом. Строение 2,2,6,6-тетраметил-4-формил-2,6-дисилапиперазина подтверждено РСА.

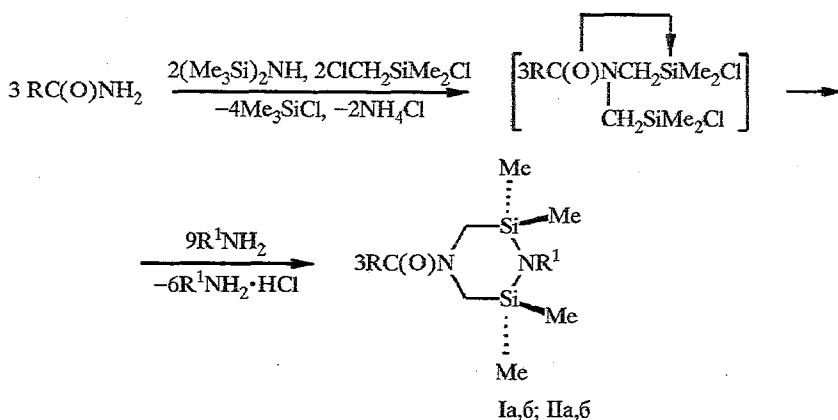
Повышенная реакционная способность соединений пентакоординированного кремния по сравнению с соответствующими тетраэдрическими аналогами в реакциях нуклеофильного замещения привлекает исследователей возможностью их широкого использования в синтетических целях [1]. В частности, на основе N-монодиметилхлорсилилметильных производных амидов нами был осуществлен синтез ранее практически не изученных гетероциклических систем — 1-окса-4-аза-2-силацикланов [2—4], а из N,N-бис(диметилхлорсилилметил)амидов впервые получены 4-ацил-2,6-дисиламорфолины [2, 5].

В развитие этих исследований в настоящей работе осуществлен синтез 4-ацил-2,6-дисилапиперазинов, изучены их некоторые химические свойства, для одного из них проведено рентгеноструктурное исследование. Следует отметить, что содержащие кремний производные пиперазина представляют интерес в связи с их специфической реакционной способностью, биологической активностью, а также возможностью их практического применения (см., например, обзор [6] и цитируемую там литературу).

Предлагаемый подход к синтезу 4-ацил-2,6-дисилапиперазинов основан на высокой склонности к циклоконденсации пентакоординированных диметил(амидометил)хлорсиланов, содержащих у амидного атома азота дополнительную функциональную группу. Этот подход был использован нами ранее для получения 4-ацил-2,6-дисиламорфолинов [2, 5]. Исходными соединениями служили амиды карбоновых кислот, которые под действием системы диметилхлорметилхлорсилан—гексаметилдисилазан превращались в соответствующие N,N-бисдиметилхлорсилилметильные производные амидов. Последние без выделения из реакционной смеси гидролизировались далее до целевых дисиламорфолинов.

Следуя описанной стратегии и используя вместо гидролиза реакцию аммонолиза (аммиаком или первичным амином), также одnoreакторным способом мы синтезировали 4-ацил-2,2,6,6-тетраметил-2,6-дисилапиперазины Ia,б Na,б, отличающиеся от описанных в литературе [6] наличием ацильной группы в положении 4 пиперазинового цикла.

Отметим, что для получения промежуточных N,N-бис(диметилхлорсилилметил)амидов была использована система диметилхлорметилхлорсилан—гексаметилдисилазан [7], дающая с препаративной точки зрения лучшие результаты по сравнению с другими известными способами N-диметилхлорсилилметилирования амидов — реакцией пересилилирова-



ния триметилсилильных производных амидов диметилхлорметилхлорсиланом (метод трансиллирования) и реакцией аминирования амидов этим реагентом в присутствии триэтиламина [8, 9]. Последовательность стадий, ведущих к конечным продуктам N-диметилхлорсилилметилирования здесь, видимо, в значительной степени аналогична установленной методом ЯМР мониторинга для метода трансиллирования (т. е. сначала образование N-диметилхлорметилсилильных производных, затем их изомеризация в продукты O-силилметилирования, и, наконец, перегруппировка последних в конечные продукты N-силилметилирования) [10]. Однако более жесткие условия реакции в нашем случае исключают возможность использования ЯМР мониторинга для установления схемы процесса. ИК спектры дисилапиперазинов Ia,6, IIa,6 содержат одну полосу поглощения амидной группы в области 1630...1670 см⁻¹.

Спектры ЯМР полностью отвечают предложенным структурам и содержат парные наборы сигналов групп CH₂N и Me₂Si в спектрах ¹H и ¹³C (табл. 1) и два сигнала кремния в спектрах ЯМР ²⁹Si, обусловленные наличием затрудненного амидного вращения в молекулах этих соединений,

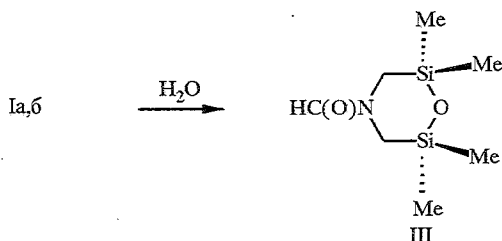
Таблица 1

Данные спектров ЯМР ¹H и ¹³C 2,6-дисилапиперазинов Ia,6 и IIa,6

Соединение	Спектр ЯМР	δ, м. д.				
		Si(CH ₃) ₂	NCH ₂	NH NCH ₃	HC(O) CH ₃ C(O)	C=O
Ia	¹ H	0,19 уш. с	2,98 с 2,65 уш. с	2,62 уш. с	8,0 с	161,12
	¹³ C	-0,27 -0,60	39,51 34,44			
IIa	¹ H	-0,09 уш. с	2,78 с 2,58 с	2,23	7,80 с	160,79
	¹³ C	-2,31 -2,62	39,16 33,82		28,01	
IIb	¹ H	0,12 с 0,15 с	2,87 с 3,10 с		2,10	168,39
	¹³ C	0,09 с 0,06 с -2,30 -2,48	3,08 с 2,85 с 40,82 36,41	2,39	2,05 с 27,81	

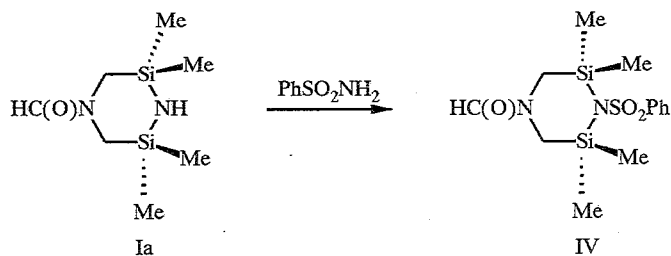
а также синглетные сигналы других групп атомов. Отсутствие в спектрах ЯМР дополнительных наборов сигналов, а также достаточно низкие температуры плавления соединений указывают на их мономерное строение. Отметим, что для структурно-подобных 4-ацил-2,6-дисиламорфолинов отмечалась склонность к олигомеризации при хранении [2]. Мономерное строение полученных дисилапиперазинов следует и из данных РСА Ia (см. ниже).

Наличие в молекулах дисилапиперазинов Ia,б, IIa,б фрагментов $RC(O)NCH_2SiNSi$, изоструктурных фрагментам $RC(O)NCH_2SiOSi$ в 4-ацил-2,6-дисиламорфолинах, для которых отмечалась повышенная реакционная способность связи $Si-O^*$, позволяет надеяться на возможное увеличение реакционной способности и связи $Si-N$ в группировке $SiNSi$ дисилапиперазинов. Действительно, гидролиз соединений Ia,б водой при комнатной температуре проходит без осложнений и приводит к 2,6-дисила-4-формилморфолину (III).

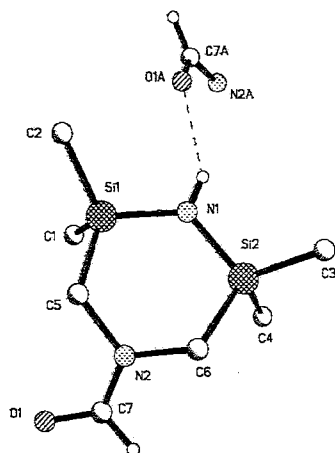


С этим результатом согласуются данные спектроскопии ЯМР, свидетельствующие о том, что при выдерживании соединения Ia в растворе $CDCl_3$ в условиях, не исключающих полностью доступа влаги воздуха, в спектрах ЯМР ^{29}Si появляется второй набор сигналов при 6,6 (с) и 9,3 м. д. (с), увеличивающихся со временем по интенсивности. Данный набор сигналов был отнесен нами к морфолину III. При добавлении заведомого образца этого соединения в ампулу спектрометра ЯМР интенсивность указанных сигналов увеличивалась. Морфолин III был получен также независимым способом — одnoreакторным синтезом из формамида, гексаметилдисилазана и диметилхлорметилхлорсилана с последующим гидролизом промежуточно образующегося N,N-бис(диметилхлорсиллилметил)формамида (см. экспериментальную часть).

Также без осложнений, но в несколько более жестких условиях (кипячение реагентов 3 ч в *o*-ксилоле), прошло взаимодействие дисилапиперазина Ia с бензолсульфонамидом. Выход выделенного при этом сульфонида IV составил 45%.



* Будет опубликовано в отдельном сообщении.



Строение молекулы Ia в кристалле. Показана водородная связь с соседней молекулой

Молекула дисилапиперазина Ia (рис.) имеет достаточно жесткую конформацию, определяемую фактически гибридизацией ее атомов. Действительно, 6-членный гетероцикл находится в стерически выгодной конформации «кресла» (отклонение фрагментов SiNSi и CNC от плоской средней части цикла на 27° и 59° соответственно), при которой длины связей и валентные углы (табл. 2, 3) имеют почти стандартные значения [11].

Таблица 2

Длины связей в молекуле Ia

Связь	Длина связи (Å)	Связь	Длина связи (Å)
Si(1)—N(1)	1,705(4)	Si(2)—C(4)	1,859(5)
Si(1)—C(2)	1,847(4)	Si(2)—C(6)	1,885(4)
Si(1)—C(1)	1,858(5)	O(1)—C(7)	1,217(6)
Si(1)—C(5)	1,875(4)	N(2)—C(7)	1,307(6)
Si(2)—N(1)	1,703(4)	N(2)—C(6)	1,460(5)
Si(2)—C(3)	1,851(4)	N(2)—C(5)	1,466(5)

Таблица 3

Валентные углы (град.) в молекуле Ia

Угол	ω	Угол	ω
N(1)—Si(1)—C(2)	110,3(2)	C(3)—Si(2)—C(6)	109,4(2)
N(1)—Si(1)—C(1)	111,9(2)	C(4)—Si(2)—C(6)	107,9(2)
C(2)—Si(1)—C(1)	111,3(2)	Si(2)—N(1)—Si(1)	127,3(2)
N(1)—Si(1)—C(5)	104,8(2)	C(7)—N(2)—C(6)	122,9(4)
C(2)—Si(1)—C(5)	110,1(3)	C(7)—N(2)—C(5)	120,8(4)
C(1)—Si(1)—C(5)	108,3(2)	C(6)—N(2)—C(5)	116,2(3)
N(1)—Si(2)—C(3)	111,7(2)	N(2)—C(5)—Si(1)	112,8(3)
N(1)—Si(2)—C(4)	112,3(2)	N(2)—C(6)—Si(2)	113,7(3)
C(3)—Si(2)—C(4)	110,5(2)	O(1)—C(7)—N(2)	127,4(5)
N(1)—Si(2)—C(6)	104,8(2)		

Торсионный угол O(1)—C(7)—N(2)—C(5) 1,6° также отвечает наивыгоднейшей (цис) конформации подобных фрагментов. В Кембриджском банке структурных данных [12] нет сведений о соединениях с 6-членным циклом

Координаты атомов ($\times 10^4$ для неводородных атомов, $\times 10^3$ для атомов H) в структуре Ia

Атом	x	y	z
Si(1)	2108(1)	9185(1)	4945(1)
Si(2)	-327(1)	10621(1)	3689(1)
O(1)	1613(5)	11773(3)	7261(3)
N(1)	1012(4)	9524(3)	3812(3)
N(2)	169(4)	10825(3)	5975(2)
C(1)	3984(5)	10007(4)	4970(5)
C(2)	2443(6)	7587(4)	5017(6)
C(3)	-1987(5)	10187(4)	2796(3)
C(4)	561(7)	12010(4)	3188(4)
C(5)	895(6)	9675(4)	6150(3)
C(6)	-1058(4)	10878(4)	5138(3)
C(7)	600(8)	11734(5)	6556(4)
H(1N)	131(5)	924(4)	323(2)
H(1C)	377(1)	1083(1)	503(3)
H(1A)	455(2)	986(3)	430(2)
H(1B)	460(2)	976(3)	559(2)
H(2C)	146(1)	719(1)	504(4)
H(2A)	303(4)	740(1)	567(2)
H(2B)	302(4)	734(1)	438(2)
H(3B)	-248(3)	950(2)	310(2)
H(3A)	-161(1)	1002(3)	207(1)
H(3C)	-273(2)	1082(1)	2760(23)
H(4C)	135(3)	1226(2)	370(2)
H(4A)	-23(1)	1260(1)	313(3)
H(4B)	102(4)	1188(1)	247(2)
H(5A)	8(1)	910(1)	628(1)
H(5B)	155(1)	971(1)	680(1)
H(6A)	-155(1)	1164(1)	517(1)
H(6B)	-185(1)	1030(1)	531(1)
H(7)	2(5)	1242(4)	642(3)

SiNSiCNC, однако содержатся структуры с фрагментами CSiNSiC [13—15], входящими либо в 8—9-членные циклы, либо в состав ациклических соединений. Как обычно, в цикле меньшего размера дисилапиперазина Ia вследствие некоторого стерического напряжения длины связей Si—N и угол SiNSi несколько больше (на 0,02...0,03 Å и $\sim 7^\circ$ соответственно). Силоксановый аналог дисилапиперазина Ia дисиламорфолин III* обладает фактически той же конформацией (отгибы уголков SiOSi и CNC от плоской средней части гетероцикла 26° и 63°), но имеет заметно меньшую степень делокализации неподеленной электронной пары атома азота — длина связи N—C(=O) 1,340(3) против 1,307(6) Å в Ia. Возможно, это следствие различного электронного влияния фрагментов SiOSi и SiN(H)Si. Межмолекулярные водородные связи N(1)—H...O(1) (0,5 - x, 2 - y, -0,5 + z) характеризуются геометрическими параметрами N...O 3,14 Å, H...O 2,42 Å, угол N—H...O 147° . Поскольку наблюдаемое расстояние N—H 0,82 Å сильно преуменьшено из-за смещения электронной плотности от атома H к азоту, более реалистичными указанные параметры будут, если поместить атом H на

* Полные данные рентгеноструктурного исследования дисиламорфолина III будут опубликованы.

расстоянии 1,1 Å от атома N. В этом случае расстояние N...O будет равно 2,19 Å, а угол N—H...O — 143°, что соответствует слабой водородной связи. В кристалле дилапиперазина Ia эти связи объединяют молекулы в цепочки, вытянутые вдоль кристаллографической оси *c*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры соединений получены в тонком слое, в растворах и в кюветах из КВг на двухлучевом спектрометре Spexord IR-75. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{29}Si растворов исследованных соединений в CDCl_3 получены на спектрометре Varian XL-400 с рабочими частотами 400,0, 100,6 и 79,5 МГц соответственно в импульсном режиме с последующим преобразованием Фурье, ^2H -стабилизацией резонансных условий. В качестве внутреннего стандарта использовали тетраметилсилан.

Рентгенодифракционный эксперимент для соединения Ia выполнен на дифрактометре Siemens P3/PC (МоK α_1 -излучение, $\omega/2\theta$ -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$, 1354 измеренных интенсивностей отражений) при комнатной температуре. Кристаллы Ia ромбические, $a = 8,547(3)$, $b = 11,405(5)$, $c = 12,111(7)$ Å, $V = 1180(1)$ Å 3 , $d_{\text{выч}} = 1,139$ г/см 3 , $Z = 4$ ($\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OSi}_2$), пространственная группа $P2_12_12_1$ (одна кристаллографически независимая молекула в ячейке). Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов (по 1339 рефлексам при 121 параметре). Атомы H локализованы разностным синтезом и уточнены изотропно. Для массива отражений, полученного от кристалла Ia, проведен профильный анализ по программе PROFIT [16]. Окончательные значения факторов расходимости $R_1 = 0,044$, $wR_2 = 0,094$, $\text{Goof} = 1,064$ по 1048 отражениям с $I > 2\sigma(I)$. Все расчеты проведены на IBM PC/AT по программам SHELXTL-93 [17]. Координаты атомов приведены в табл. 4.

2,2,6,6-Тетраметил-4-формил-2,6-дилапиперазин (Ia). К смеси 13,5 г (0,3 моль) формамида и 38,64 г (0,24 моль) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ в 150 мл толуола при перемешивании добавляют 85,2 г (0,6 моль) $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ и кипятят 1 ч, после чего реакционную смесь отфильтровывают, растворитель удаляют, остаток растворяют в 200 мл толуола; затем через полученный раствор пропускают 15,3 г (0,9 моль) осушенного аммиака при охлаждении реакционной смеси водой. Реакционную смесь отфильтровывают, растворитель удаляют, кристаллический остаток экстрагируют двумя порциями кипящего гексана по 50 мл, раствор наполовину упаривают. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, получают 23,7 г (39%) соединения Ia с $T_{\text{пл}} 65...67^\circ\text{C}$ (из гексана). ИК спектр (CHCl_3): 1637 cm^{-1} (NCO). Спектр ЯМР ^{29}Si : -1,0 (с), -1,8 м. д. (с). Найдено, %: C 41,00; H 8,69; N 13,47. $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OSi}_2$. Вычислено, %: C 41,54; H 8,96; N 13,84. Кристаллы для рентгеноструктурного исследования получены перекристаллизацией из гексана.

1,2,2,6,6-Пентаметил-4-формил-2,6-дилапиперазин (Iб). К смеси 13,5 г (0,3 моль) формамида и 38,64 г (0,24 моль) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ в 150 мл толуола при перемешивании добавляют 85,2 г (0,6 моль) $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$, кипятят 1 ч, фильтруют, растворитель удаляют, остаток растворяют в 200 мл толуола и через полученный раствор при охлаждении реакционной смеси водой пропускают 27,9 г (0,9 моль) осушенного метиламина. Реакционную смесь фильтруют, фильтрат упаривают, фракционированием остатка получают 23,2 г (36%) соединения Iб с $T_{\text{кип}} 129...130^\circ\text{C}/7$ мм рт. ст., $n_D^{20} 1,4835$. ИК спектр (тонкий слой): 1670 cm^{-1} (NCO). Спектр ЯМР ^{29}Si : -0,3 (с), 0,6 м. д. (с). Найдено, %: C 44,22; H 9,35; Si 25,78. $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OSi}_2$. Вычислено, %: C 44,40; H 9,31; Si 25,95.

4-Ацетил-2,2,6,6-тетраметил-2,6-дилапиперазин (IIa). В смесь 11,8 г (0,2 моль) ацетамиды и 25,8 г (0,16 моль) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ в 75 мл бензола добавляют 57,2 г (0,4 моль) $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ и кипятят 1 ч, после чего смесь фильтруют, фильтрат упаривают, остаток растворяют в 100 мл бензола. Через полученный раствор пропускают 10,2 г (0,6 моль) сухого аммиака. Реакционную смесь фильтруют, растворитель удаляют, остаток закристаллизовывают добавлением 40 мл гексана. Получают 20,5 г (47%) соединения IIa с $T_{\text{пл}} 64...67^\circ\text{C}$ (из гексана). ИК спектр (CHCl_3): 1630 cm^{-1} (NCO). Спектр ЯМР ^{29}Si спектр: -1,38 м. д. (уш. с). Найдено, %: C 44,40; H 9,16; Si 25,61. $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OSi}_2$. Вычислено, %: C 44,39; H 9,31; Si 25,95.

4-Ацетил-1,2,2,6,6-пентаметил-2,6-дилапиперазин (IIб). К смеси 17,7 г (0,3 моль) ацетамиды и 38,64 г (0,24 моль) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ в 150 мл толуола при перемешивании добавляют 85,2 г (0,6 моль) $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ и кипятят 1 ч, после чего реакционную смесь фильтруют, растворитель удаляют, остаток растворяют в 200 мл толуола; затем через полученный раствор при охлаждении реакционной смеси водой пропускают 27,9 г (0,9 моль) осушенного метиламина. Реакционную

смесь отфильтровывают, растворитель удаляют, фракционированием остатка получают 45,2 г (65%) соединения IIб с $T_{\text{кип}} 130...131\text{ }^{\circ}\text{C}/7\text{ мм рт. ст.}$, $n_D^{20} 1,4845$. ИК спектр (тонкий слой): 1655 см^{-1} (NCO). Спектр ЯМР ^{29}Si (CDCl_3): $-0,7$ (с), $0,8$ м. д. (с). Найдено, %: С 47,06; Н 9,66; Si 24,11. $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OSi}_2$. Вычислено, %: С 46,91; Н 9,62; Si 24,37.

2,2,6,6-Тетраметил-4-формил-2,6-дисиламорфолин (III). А. К раствору 2,1 г (0,01 моль) 2,6-дисилапиперазина Ia в 15 мл хлороформа добавляют 10 мл воды и перемешивают в течение нескольких часов. Органический слой отделяют, водный экстрагируют 10 мл хлороформа. После упаривания объединенных органических слоев и кристаллизации остатка из гексана получают 1,8 г (89%) соединения III с $T_{\text{пл}} 83...86\text{ }^{\circ}\text{C}$ (из гексана), смешанная проба не дает депрессии ($T_{\text{пл}} 83...86\text{ }^{\circ}\text{C}$). ИК спектр (CHCl_3): 1670 см^{-1} (NCO).

Б. К раствору 2,3 г (0,01 моль) 2,6-дисилапиперазина Ib в 15 мл хлороформа добавляют 10 мл воды, перемешивают в течение нескольких часов, органический слой отделяют, водный экстрагируют 10 мл хлороформа. После упаривания объединенных органических слоев и кристаллизации остатка из гексана получают 1,5 г (70%) соединения III с $T_{\text{пл}} 79...81\text{ }^{\circ}\text{C}$ (из гексана).

В. К смеси 4,5 г формамида, 12,88 г гексаметилдисилазана и 50 мл бензола при перемешивании и охлаждении по каплям добавляют 28,6 г диметилхлорметилхлорсилана, кипятят 1 ч, охлаждают и при перемешивании обрабатывают водным раствором 16,8 г NaHCO_3 в 40 мл воды. Органический слой отделяют, водный экстрагируют 50 мл CHCl_3 ; фракционированием объединенных органических слоев получают 10,05 г (50%) дисиламорфолина III с $T_{\text{кип}} 123...125\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ мм рт. ст.}$, $T_{\text{пл}} 83...85\text{ }^{\circ}\text{C}$ (из гексана). ИК спектр (CHCl_3): 1670 см^{-1} (C=O). Спектр ЯМР ^1H : 0,20 (3H, с, CH_3); 0,21 (3H, с, CH_3); 2,78 (2H, с, CH_2); 2,99 (2H, с, CH_2); 8,03 м. д. (1H, с, CH). Спектр ЯМР ^{13}C : $-0,42$ (CH_3), $-0,77$ (CH_3), 34,27 (CH_2), 39,32 (CH_2), 160,93 м. д. (C=O). Спектр ЯМР ^{29}Si : 6,6 (с), 9,3 м. д. (с). Найдено, %: С 41,33; Н 8,47. $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{Si}_2$. Вычислено, %: С 41,30; Н 8,43.

2,2,6,6-Тетраметил-1-фенилсульфонил-4-формил-2,6-дисилапиперазин (IV). Смесь 2 г (0,01 моль) дисилапиперазина Ia, 1,57 г (0,01 моль) бензолсульфонамида и 20 мл *o*-ксилола кипятят 3 ч до прекращения выделения аммиака. Растворитель отгоняют, остаток заливают гептаном. Получают 2 г (45%) сульфонида IV, $T_{\text{пл}} 122...124\text{ }^{\circ}\text{C}$ (бензол—гептан, 1 : 3). ИК спектр (CHCl_3): 1090, 1150, 1390, (SO_2), 1600 см^{-1} (C=O). Спектр ЯМР ^1H : 0,09 (3H, с, CH_3); 0,21 (3H, с, CH_3); 2,93 (2H, с, CH_2); 3,15 (2H, с, CH_2); 7,87 (2H, д, $^3J_{\text{HH}} = 7,0\text{ Гц}$, H-*ortho*); 7,47 (1H, т, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$, H-*para*); 7,44 (2H, т, $^3J_{\text{HH}} = 7,0\text{ Гц}$, H-*meta*); 8,12 м. д. (1H, с, CH). Спектр ЯМР ^{13}C : $-0,73$ (CH_3), $-0,55$ (CH_3), 39,75 (CH_2), 45,59 (CH_2), 126,00 (C-*meta*), 128,49 (C-*ortho*), 131,36 (C-*para*), 142,99 (C-*ipso*), 156,66 м. д. (C=O). Спектр ЯМР ^{29}Si : 6,7 (с), 8,2 м. д. (с).

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований (проекты № 96-07-89187 и 97-03-33783), а также ГК РФ по ВО (МНТП «Общая и техническая химия» П. Т. 402.95, проект № 01.0204ф) за финансовую поддержку работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chui C., Corriu R. J. P., Reyre C., Yuong J. C. // Chem. Rev. — 1993. — Vol. 93. — P. 1371.
2. Бауков Ю. И., Шипов А. Г., Крамарова Е. П., Мамаева Е. А., Замышляева О. А., Анисимова Н. А., Негребецкий Вад. В. // ЖОрХ. — 1996. — Т. 32. — С. 1259.
3. Мамаева Е. А., Агафонова О. В., Негребецкий Вад. В., Шипов А. Г., Бауков Ю. И., Лосев А. С. // Хим.-фарм. журн. — 1994. — № 6. — С. 26.
4. Kurochka A. V., Afanasova O. A., Losev A. S., Mamaeva E. A., Bylikin S. Yu., Negrebetsky Vad. V., Kramarova E. P., Shipov A. G., Baukov Yu. I. // Metal-Based Drugs. — 1998. — Vol. 5. — P. 25.
5. Крамарова Е. П., Негребецкий Вад. В., Шипов А. Г., Бауков Ю. И. // ЖОХ. — 1994. — Т. 64. — С. 1222.
6. Кирилин А. Д., Докучаев А. А., Менчайкина И. Н., Чернышев Е. А. // Изв. АН. Сер. хим. — 1996. — № 10. — С. 2407.
7. Шипов А. Г., Крамарова Е. П., Бауков Ю. И. // ЖОХ. — 1994. — Т. 64. — С. 1220.
8. Hillyard R. W., Ryan C. M., Yoder C. H. // J. Organomet. Chem. — 1978. — Vol. 153. — N 3. — P. 369.
9. Бауков Ю. И., Крамарова Е. П., Шипов А. Г., Оленева Г. И., Артамкина О. Б., Албанов А. И., Воронков М. Г., Пестунович В. А. // ЖОХ. — 1989. — Т. 59. — С. 127.
10. Воронков М. Г., Пестунович В. А., Бауков Ю. И. // Металлоорганическая химия. — 1991. — Т. 4. — С. 1210.

11. *Allen F. H., Kennard O., Watson D. G., Brammer L., Orpen A. G., Taylor R.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1987. — S1.
12. Cambridge Structural Database. Release, 1998.
13. *Fryzuk M. D., MacNeil P. A., Rettig S. J., Secco A. S., Trotter J.* // Organometallics. — 1982. — Vol. 1. — P. 918.
14. *Baier M., Bissinger P., Schmidbaur H.* // Z. Naturforsch. Teil B. — 1993. — Bd 48. — S. 1672.
15. *Herrmann W. A., Dyckhoff F., Herdtweck E.* // Chem. Ber. — 1992. — Bd 125. — S. 2651.
16. *Стрельцов В. Е., Заводник В. Е.* // Кристаллография. — 1989. — Т. 34. — С. 1369.
17. *Sheldrick G. M.* // SHELXTL PC. Version 5.0. An Integrated System for Solving, Refining, and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, WI, 1994.

*Российский государственный медицинский
университет,
Москва 117869
e-mail: vvnmeduni@glasnet.ru*

Поступило в редакцию 18.05.99

*Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова,
Москва 117813, Россия
e-mail: yuo@xray.ineos.ac.ru*
