

И. Иовель, Л. Голомба, Ю. Попелис, С. Гринберга, Э. Лукевиц

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЕ ФУРАНОВЫХ, ТИОФЕНОВЫХ И ПИРИДИНОВЫХ АЛЬДИМИНОВ

Изучено присоединение гидросиланов (HSiEt_3 , HSiMe_2Ph , H_2SiPh_2) к связи $\text{C}=\text{N}$ гетероциклических азометинов в присутствии одновалентных комплексов родия и палладия. Выявлены влияние на реакции группы CF_3 альдиминов, полученных на основе O-, S- и N-гетероароматических альдегидов и 2-трифторметиланилина, а также другие закономерности изучаемых процессов. Синтезирован ряд соответствующих фурановых, тиофеновых и пиридиновых аминов.

Ключевые слова: гетероциклические основания Шиффа, комплексы переходных металлов, гидросилилирование, катализ.

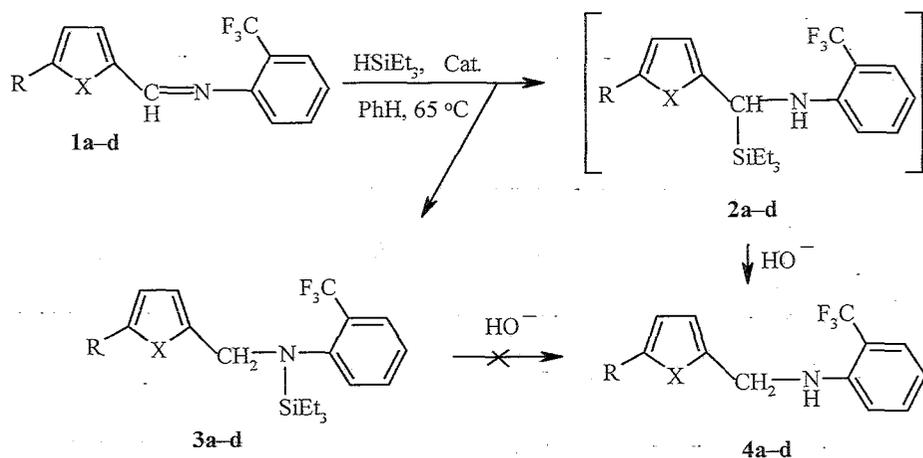
Недавно нами синтезирована серия новых гетероциклических иминов [1, 2] конденсациями фурановых, тиофеновых и пиридиновых альдегидов с 2-трифторметиланилином, а также с аминопиридинами. В продолжение предыдущего исследования взаимодействия триэтилсилана с различными имидами [3] в настоящей работе изучено гидросилилирование ряда новых альдиминов. По данным [3], среди применяемых многочисленных металлоорганических соединений наиболее активными катализаторами указанных процессов являются димерные комплексы одновалентных родия и палладия. С учетом этих результатов, в данном исследовании в качестве катализаторов использованы следующие соединения: бис{[μ -хлоро(циклооктадиен-1,5)]родий} – $(\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl})_2$ и бис{[μ -хлороаллил]-палладий} – $(\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl})_2$. В присутствии указанных комплексов изучено взаимодействие с триэтилсиланом N-(гетарилметилен)-2-трифторметиланилинов (**1a–g**, где гетарил = 2-фурил, 5-метил-2-фурил, 2-тиенил, 5-метил-2-тиенил, 2-, 3-, 4-пиридил), и N-(6-метил-2-пиридилметилен)-2-аминопиридина (**1h**), а также последнего имина с двумя другими гидросиланами – HSiMe_2Ph и H_2SiPh_2 . Реакции проводились в бензоле при нагревании (65°C) или при комнатной температуре (с H_2SiPh_2), при молярном соотношении субстрат–силан 1 : 1.2 и концентрации катализатора 2 мол. %.

Проведенные исследования показали, что в реакциях обоих фурановых иминов (**1a, b**) с триэтилсиланом родиевый катализатор значительно активнее, чем палладиевый. Однако последний катализирует гидросилилирование тиофеновых альдиминов **1c, d**, тогда как родиевый не проявляет активности в этих процессах (табл. 1). По-видимому, тиофеновые субстраты дезактивируют родиевый комплекс.

После проведения реакций гидросилилирования O- и S-гетероциклических иминов реакционные смеси исследовались методом ЯМР ^1H .

Спектры продуктов (до гидролиза) содержат два набора сигналов, что свидетельствует об образовании двух типов силильных продуктов – структуры **2** и **3** (схема 1), содержащих группировки $\text{Et}_3\text{SiCH-NH}$ и $\text{CH}_2\text{-NSiEt}_3$ и характеризующихся двумя дублетами протонов группы CH-NH и синглетом CH_2 соответственно (табл. 1). В предыдущих работах, цитированных в обзорах [4–7], (а также в работе [3]) показано, что гидросилилирование CH=N двойной связи приводит в основном к образованию продуктов, силилированных по атому азота, которые легко гидролизуются.

В отличие от этих данных, при исследовании гидросилилирования иминов **1a–d** оказалось, что в продуктах преобладают силилированные структуры **2a–d** (80–85% от общего количества). После проведения гидролиза эти соединения исчезают, превращаясь в соответствующие амины **4a–d**. Силильные продукты структуры **3a–d** не гидролизуются (даже после 2-, 3-кратного повторения процедуры гидролиза) и, благодаря своей устойчивости (в отличие от структур **2a–d**), могут быть выделены методом колоночной хроматографии с использованием в качестве наполнителя силикагеля (Kieselgel 60). Возможно, наличие группы CF_3 во втором положении ароматического кольца в результате проявления электронных или стерических факторов направляет гидросилилирование CH=N в большей степени к образованию связи C-Si , чем N-Si . К тому же последняя связь трудно гидролизуема, по-видимому, также вследствие влияния соседней группы CF_3 .



1–4 a, c R = H, b, d R = Me; a, b X = O, c, d X = S; a, b Cat = $(\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl})_2$, c, d Cat = $(\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl})_2$

Исследования взаимодействия триэтилсилана с пиридиновыми альдимидами **1e–g** показали, что субстраты **1e** и **1f** практически не реагируют в присутствии обоих катализаторов $(\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl})_2$ и $(\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl})_2$, гидросилилируется лишь 4-производное **1g** (конверсия составляла 72 и 100% соответственно). После проведения гидролиза из реакционных смесей методом колоночной хроматографии был выделен основной продукт – амин **4g**. Кроме того получено также (при катализе палладиевым комплексом)

Характеристики реакций гидросилилирования и их продуктов

Исходный имин	Силан	Катализатор	Темп., °С/ Время, ч	Конверсия имина, % (ГЖХ)	Продукт		ЯМР ¹ H (в CDCl ₃), химический сдвиг, δ, м. д., J (Гц)					
					до гидролиза*	после гидролиза**	CH ₃ (3H, c)	SiCH-NH (структура 2)		CH ₂ -NSi (структура 3) (2H, c)	CH ₂ -NH (структура 4)	
								CH (д)	NH (д)		CH ₂ (д)	NH (ш. c)
1a	HSiEt ₃	(Rh(COD)Cl) ₂	65/15	85	2a		—	3.95 J=8.0	4.53 J=8.0	4.33	4.18 J=6.0	4.67
					3a	3a 4a	—	—				
1b	HSiEt ₃	(Pd(allyl)Cl) ₂	65/31	10	—							
	HSiEt ₃	(Rh(COD)Cl) ₂	65/11	88	2b		2.26	3.95 J=7.5	4.33 J=7.5	4.32	4.16 J=6.0	4.64
				3b	3b 4b	2.27 2.29						
1c	HSiEt ₃	(Pd(allyl)Cl) ₂	65/23	16	—							
	HSiEt ₃	(Rh(COD)Cl) ₂	65/25	—0	—							
	HSiEt ₃	(Pd(allyl)Cl) ₂	65/25	80	2c		—	4.20 J=6.0	4.7 ш. c	4.60	4.55 J=5.4	4.7
				3c	3c 4c	—						
1d	HSiEt ₃	(Rh(COD)Cl) ₂	65/30	—0	—							
	HSiEt ₃	(Pd(allyl)Cl) ₂	65/30	82	—		2.40	—	—	4.49		
					—***	4d	2.44				4.47 J=5.4	4.7

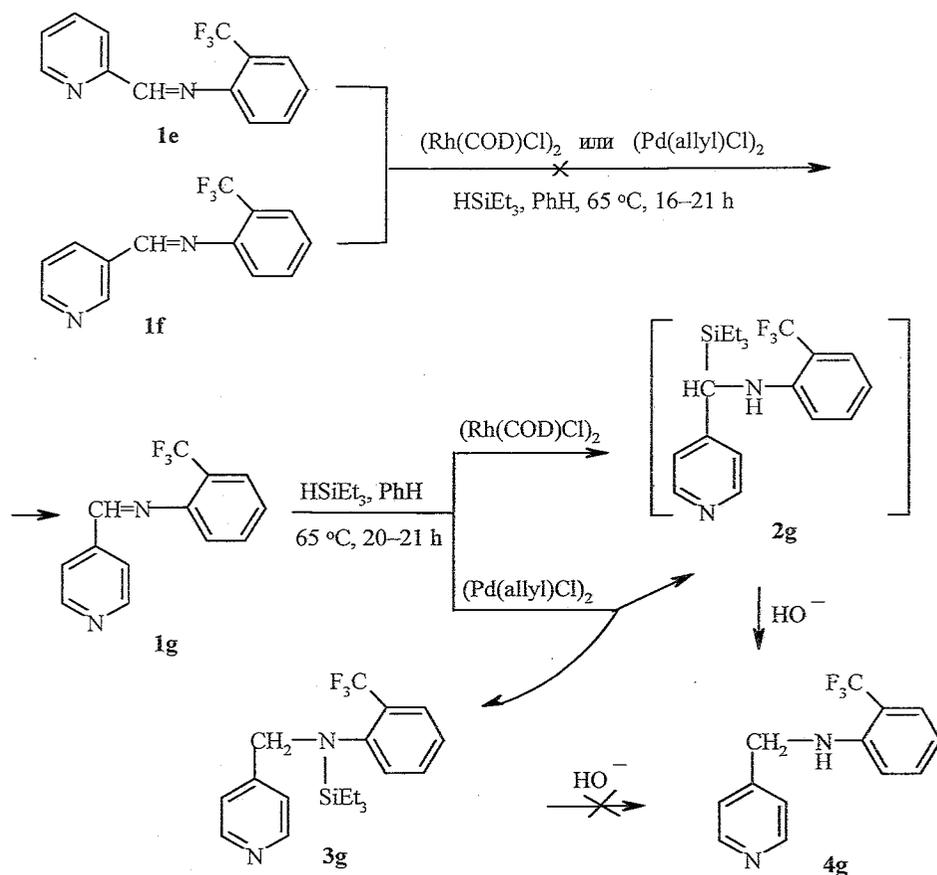
1e	HSiEt ₃	(Rh(COD)Cl) ₂	65/20	-0	--							
	HSiEt ₃	(Pd(allyl)Cl) ₂	65/21	-0	--							
1f	HSiEt ₃	(Rh(COD)Cl) ₂	65/16	-0	--							
	HSiEt ₃	(Pd(allyl)Cl) ₂	65/21	-5	--							
1g	HSiEt ₃	(Rh(COD)Cl) ₂	65/20	72		3g	--	--	--	4.89		
	HSiEt ₃	(Pd(allyl)Cl) ₂	65/21	-100	--***	4g					4.42 J=6.0	5.0
1h	HSiMe ₂ Ph	(Rh(COD)Cl) ₂	65/18	-0	--							
	HSiMe ₂ Ph	(Pd(allyl)Cl) ₂	65/12	80		2h	2.42	5.43 J=6.4	5.56 J=6.4	--		
					--***	4h	2.55				4.58 J=5.2	5.6
	H ₂ SiPh ₂	(Rh(COD)Cl) ₂	20/50, 65/9	-0	--							
	H ₂ SiPh ₂	(Pd(allyl)Cl) ₂	20/50	77		2h'	2.44	5.47 J=6.0	5.55 J=6.0	--		
					--***	4h	2.55				4.58 J=5.2	5.6

* По данным спектров ЯМР ¹H смеси продуктов.

** Продукты выделены методом колоночной хроматографии. Элюент: бензол-этилацетат, 9:1 (**3a,b**, **4a,b**), бензол-этилацетат, 9.5:0.5 (**3c,d**, **4c,d**), хлороформ-метанол, 9:1 (**3g**, **4g**, **2h**, **2h'**, **4h**).

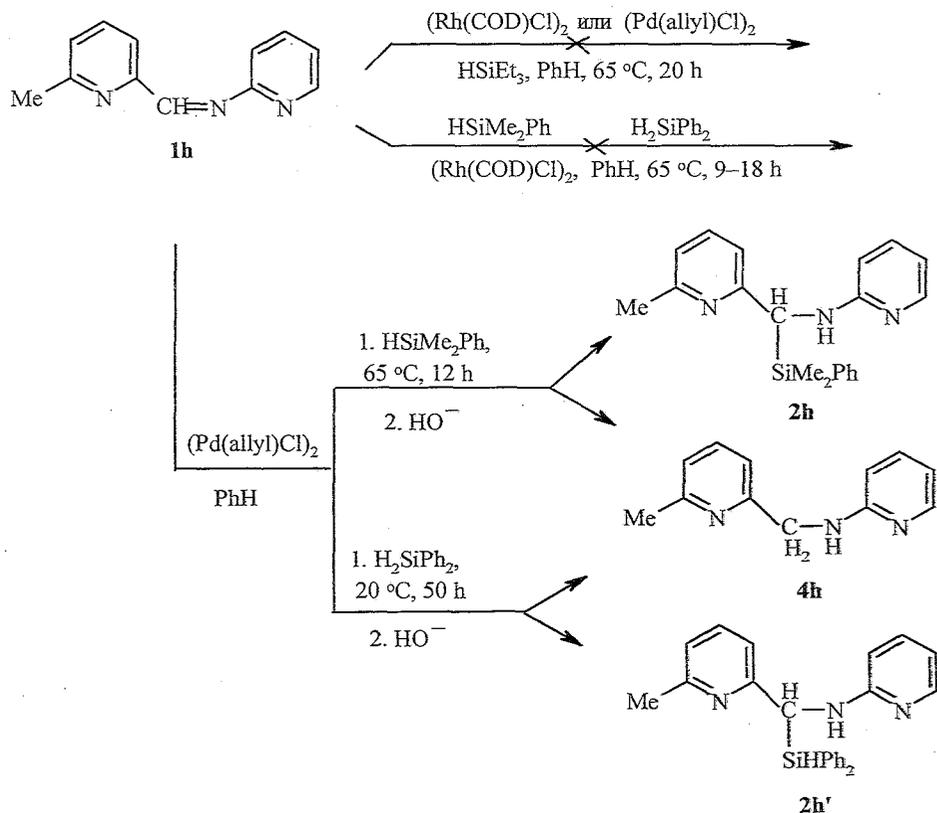
*** Спектры ЯМР ¹H смеси продуктов не регистрировали.

небольшое количество силильного продукта **3g**, молекулы которого включают группировку $\text{CH}_2\text{-NSi}$, характеризующуюся наличием в спектре ЯМР ^1H синглета при 4.89 м. д. (интеграл соответствует двум протонам), структура которого аналогична структурам **3a-d**, выделенным при силилировании фурановых и тиофеновых альдиминов. Полученные данные позволяют предположить, что, как и в гидросилилировании O- и S-гетероароматических азометинов **1a-d**, процесс присоединения гидросилана к N-гетероциклическому имину **1g** протекает с образованием, в основном, промежуточной структуры **2g**, что, как и в предыдущих случаях может быть обусловлено влиянием группы 2- CF_3 :



Исследования показали, что имин **1h** не реагирует с триэтилсиланом при использовании обоих Rh- и Pd-комплексов. Реакции этого альдиминов с двумя другими более активными [8] силанами (HSiMe_2Ph , H_2SiPh_2) катализирует только палладиевый комплекс $(\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl})_2$. При этом в продуктах после гидролиза в отличие от силилирования всех иминов, полученных на основе 2-трифторметиланилина, не было обнаружено наличия силильных продуктов структуры **3**, содержащих группировки со связью N-Si , по-видимому, легко гидролизующихся в этом случае. Напротив, лишь при гидросилилировании имина **1h** из реакционных

смесей после гидролиза были выделены в небольшом количестве соответствующие соединения **2h** и **2h'**, имеющие в своей структуре группы SiCH-NH, характеризующиеся в спектрах ЯМР ^1H двумя дублетами с интегралами 1H каждый (табл. 1).



В спектрах ЯМР ^1H всех силилильных соединений, полученных реакциями иминов с триэтилсиланом, группировка SiEt_3 проявляется в виде двух групп сигналов протонов CH_2 (6H, к) и CH_3 (9H, т) в интервале δ 0.5–1.6 м. д. В спектре силилпроизводного **2h** химический сдвиг сигнала протонов группы SiMe_2 составляет 1.25 м. д. (6H, с). Спектры в области сигналов протонов гетероциклических колец и ароматической азочасти молекул синтезированных продуктов близки к описанным ранее [1–3].

Таким образом, в работе синтезированы следующие амины: N-(2-фурилметил)-2-трифторметиланилин (**4a**), N-(5-метил-2-фурилметил)-2-трифторметиланилин (**4b**), N-(2-тиенилметил)-2-трифторметиланилин (**4c**), N-(5-метил-2-тиенилметил)-2-трифторметиланилин (**4d**), N-(4-пиридилметил)-2-трифторметиланилин (**4g**), N-(6-метил-2-пиридилметил)-2-аминопиридин (**4h**). Выход указанных аминов (при применении оптимальных катализаторов) составлял 65–70%. Из всех упомянутых в работе гетероциклических силилсодержащих соединений термически устойчивым оказалось лишь пиридинпроизводное **3g** – N-(пиридил-4-метил)-N-триэтилсилил-2-трифторметиланилин, для которого и был зарегистрирован масс-спектр (табл. 2).

Масс-спектры синтезированных N-(гетарилметил)-ароматических аминов 4a-h и
силилпроизводного 3g

Соединение	m/z ($I_{\text{отн}}$, %)*
4a	241 (33, M^+), 240 (12, $[M - H]^+$), 213 (14, $[M - CO]^+$), 202 (3), 192 (2), 182 (2), 172 (5, $[M - C_4H_5O - H_2]^+$), 165 (1), 154 (4), 145 (6, $[C_6H_4CF_3]^+$), 127 (9), 114 (6), 107 (2), 95 (4), 88 (2), 81 (100, $[C_4H_5OCH_2]^+$), 75 (7), 69 (4), 63 (4), 53 (39)
4b	255 (15, M^+), 216 (2), 202 (3), 196 (3), 185 (1), 172 (2), 154 (2), 145 (4, $[C_6H_4CF_3]^+$), 127 (8), 114 (3), 107 (2), 95 (100, $[H_3CC_4H_2OCH_2]^+$), 83 (1), 75 (4), 67 (5), 53 (6)
4c	257 (24, M^+), 218 (5), 145 (5, $[C_6H_4CF_3]^+$), 127 (9), 114 (5), 97 (100, $[C_4H_5SCH_2]^+$), 75 (4), 69 (8), 63 (6), 53 (13)
4d	271 (17, M^+), 232 (5), 202 (3), 172 (2), 154 (3), 145 (5, $[C_6H_4CF_3]^+$), 127 (11), 111 (100, $[H_3CC_4H_2SCH_2]^+$), 95 (5), 85 (2), 78 (9), 77 (10), 67 (6), 59 (5), 51 (7)
3g	366 (2, M^+), 337 (9, $[M - Et]^+$), 317 (6, $[M - Et - HF]^+$), 231 (4, $[M - SiEt_3 - HF]^+$), 214 (15), 213 (100, $[M - SiEt_3 - 2F]^+$), 193 (19, $[M - SiEt_3 - 2F - HF]^+$), 166 (5), 154 (4), 145 (2, $[C_6H_4CF_3]^+$), 127 (10, $[C_6H_5CF_2]^+$), 109 (14), 95 (11), 92 (7), 77 (31), 65 (8), 59 (9), 52 (20)
4g	253 (15, $[M + H]^+$), 252 (100, M^+), 231 (24, $[M - H - HF]^+$), 174 (25, $[M - Py]^+$), 172 (7), 154 (76, $[M - Py - HF]^+$), 145 (9, $[C_6H_4CF_3]^+$), 127 (68, $[C_6H_5CF_2]^+$), 125 (14), 107 (14, $[PyCH_2NH]^+$), 92 (27, $[PyCH_2]^+$), 80 (24), 79 (19), 78 (12, Py^+), 75 (17), 69 (8), 65 (36), 63 (20), 52 (20), 51 (10), 50 (18)
4h	200 (13, $[M + H]^+$), 199 (100, M^+), 197 (5, $[M - H_2]^+$), 196 (13), 183 (14, $[M - H - Me]^+$), 169 (7), 155 (2), 144 (1), 132 (2), 122 (6), 121 (72, $[M - Py]^+$), 119 (7, $[M - Py - H_2]^+$), 107 (39, $[PyNHCH_2]^+$), 94 (27, $[PyNH_2]^+$), 93 (7), 92 (5), 80 (8), 79 (15), 78 (24, Py^+), 65 (7), 63 (20), 52 (7), 51 (7)

* Указаны сигналы характеристичных ионов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР 1H исследованы на спектрометрах Varian Mercury (200 МГц) и Bruker WH-90/DS (90 МГц) для растворов в $CDCl_3$, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре HP 6890 GC/MS, оборудованном капиллярной колонкой HP-5 MS (30.0 м × 250 мкм × 0.25 мкм), при программировании температуры от 70 до 260 °C (10 °C/мин). Бензол перед использованием перегоняли над CaH_2 . Гидросиланы и комплексы переходных металлов, использованные в работе, были получены от фирм Fluka и Acros.

Общая методика гидросилилирования. Реакционную пробирку Pierce объемом 5 см³ продувают аргоном и помещают в нее 2 мл сухого бензола, 0.01 ммоль катализатора и 0.5 ммоль исходного имина, после чего перемешивают при комнатной температуре 30 мин. Затем раствор охлаждают льдом до 0 °C и добавляют шприцем 0.6 ммоль гидросилана. Реакцию проводят при 65 °C или при комнатной температуре, периодически отбирая пробы и анализируя их методами ТСХ, ГЖХ и ГЖХ-МС. По окончании силилирования (продолжительность процессов указана в табл. 1) реакционную смесь упаривают при пониженном давлении (30 °C/15 мм) и регистрируют спектры ЯМР 1H . Далее проводят гидролиз, добавляя 2.5 мл метанола и 0.5 мл 10% водного раствора $NaHCO_3$. Смесь экстрагируют эфиром, экстракт сушат над безводным Na_2SO_4 , затем фильтруют и упаривают. Остаток разделяют методом жидкостной хроматографии на колонке с силикагелем (Kieselgel 60, 0.063–0.200 меш, Merck), используя для фурановых и тиофеновых производных элюент бензол–этилацетат, а для пиридиновых – хлороформ–

метанол. Все полученные продукты представляют собой маслообразные вещества желтого цвета.

Авторы благодарны Латвийскому совету по науке за финансирование работы (грант № 181).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. Йовель, Л. Голомба, Ю. Попелис, С. Гринберга, С. Беляков, Э. Лукевиц, *XTC*, 1375 (2002).
2. И. Йовель, Л. Голомба, С. Беляков, Ю. Попелис, А. Гаухман, Э. Лукевиц, *XTC*, в печати.
3. И. Йовель, Л. Голомба, Ю. Попелис, Э. Лукевиц, *XTC*, 51 (2002).
4. *Comprehensive Handbook of Hydrosilylation*, Ed. V. Marcinić, Pergamon, Oxford, 1992.
5. В. Б. Пухнаревич, Э. Лукевиц, Л. И. Копылова, М. Г. Воронков, *Перспективы гидросилилирования*, Инст. орган. синтеза ЛатвАН, Рига, 1992.
6. K. A. Horn, *Chem. Rev.*, **95**, 1317 (1995).
7. J.-F. Carpentier, V. Bette, *Current Org. Chem.*, **6**, 913 (2002).
8. I. G. Iovel, Yu. Sh. Goldberg, M. V. Shymanska, E. Lukevics, *Organometallics*, **6**, 1410 (1987).

*Латвийский институт органического
синтеза, Рига LV-1006
e-mail: iovel@osi.lv*

Поступило в редакцию 20.11.2002