

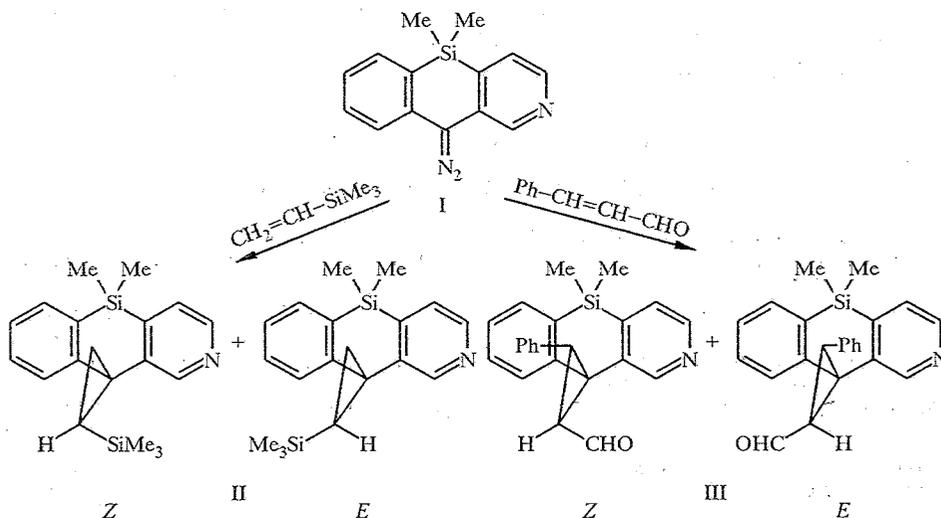
А. В. Варламов, М. Прасад, А. Э. Алиев,
Н. С. Простаков, А. П. Крапивко

СИНТЕЗ СПИРО[9,10-ДИГИДРО-
10-СИЛА-2-АЗААНТРАЦЕН-9,1'-ЦИКЛОПРОПАНОВ]

Z- и *E*-Изомеры 9,10-дигидро-10,10-диметил-2'-триметилсилил(2'-фенил-3'-формил)спиро[10-сила-2-азаантрацен-9,1'-циклопропаны] получены при нагревании 9-диазо-9,10-дигидро-10,10-диметил-10-сила-2-азаантрацена с триметилвинилсиланом, а также с циннамальдегидом.

Реакция диазосоединений с алкенами и алкинами широко применяется как метод синтеза соединений ряда циклопропана, пиразолина и пиразола [1—3]. Иное направление реакции было установлено при взаимодействии 9-диазо-9,10-дигидро-9,9-диметил-9-силаантрацена с *цис*-псевдобутиленом, а также с α,β -дихлорэтиленом в условиях фотолиза [4]. Соответствующие спиросоединения с фрагментами дигидросилаантрацена и циклопропана (пиразолина) в этих условиях не образуются. В результате реакции были получены 10-бутенилзамещенные-9-силаантрацены, а также 10-(2,2-дихлорэтилиден)-9-силаантрацен — продукт перегруппировки бирадикала, образовавшегося при присоединении соответствующего карбена по двойной связи дихлорэтилена. Кроме этих соединений выделен бис(9,10-дигидро-9,9-диметил-9-силаантрацен-10-ил).

Нами синтезирован 9-диазо-9,10-дигидро-10,10-диметил-10-сила-2-азаантрацен (I) [5] — аналог указанного выше дигидросилаантрацена. В настоящем сообщении приводятся результаты изучения его реакций с триметилвинилсиланом, а также с циннамальдегидом при нагревании с избытком алкена. С выходом ~50% получены соответственно 9,10-дигидро-10,10-диметил-2'-триметилсилилспиро[10-сила-2-азаантрацен-9,1'-циклопропан] (II) и 9,10-дигидро-10,10-диметил-2'-фенил-3'-формилспиро[10-сила-2-азаантрацен-9,1'-циклопропан] (III). Установлено, что реакция диазосоединения I с циннамальдегидом сопровождается образованием 10,10-диметил-10-сила-2-азаантрона.



По данным ТСХ и спектров ПМР, спиросоединения II и III образуются в виде смеси геометрических изомеров по расположению заместителей циклопропанового кольца относительно азотсодержащего цикла дигидросилаазаантраценового фрагмента. В спектрах ПМР этих соединений протоны 1-Н и 8-Н, химические сдвиги которых наиболее чувствительны к эффектам заместителей циклопропанового кольца, проявляются двумя сигналами каждый.

Хроматографически были выделены индивидуальные изомеры спиросоединения III, у которых, как и у исходного циннамальдегида, сохраняется *транс*-расположение заместителей, о чем свидетельствует величина КССВ $^3J_{\text{H}_2'\text{H}_3'} = 7,5$ Гц одинаковая для обоих изомеров. Сигнал протона формильной группы в спектрах ПМР обоих изомеров представляет собой дублет при 8,82 м. д. ($^3J_{\text{H}_3'\text{CHO}} = 6,4$ Гц). Конфигурация выделенным изомерам соединения III и изомерам соединения II, находящихся в смеси, приписана на основании результатов работы [6] по установлению конфигурации *Z*- и *E*-изомеров спиро[4-азафлуорен-9,1'-циклопропанов]. Хроматографически менее подвижному изомеру (R_f 0,12) соединения III, имеющему более сильнополюсный сигнал протона 1-Н, приписана *E*-конфигурация, а *Z*-конфигурация приписана изомеру с большей хроматографической подвижностью (R_f 0,18), у которого в спектре ПМР сигнал 1-Н расположен в более слабом поле.

Масс-спектры соединений II и III характеризуются наличием интенсивных пиков молекулярных ионов с m/z 323 и 355, соответствующих их брутто-формулам. Характер фрагментации геометрических изомеров соединения III аналогичен. Основные направления диссоциативной ионизации ионов M^+ соединений II и III связаны с элиминированием заместителей циклопропанового кольца и его расщеплением с переносом атома водорода на дигидросилаазаантраценовый фрагмент, что приводит к образованию иона с m/z 224. При фрагментации иона M^+ соединения II преобладает элиминирование водорода из циклопропанового кольца, а при фрагментации соединения III — фрагментация CO и CHO. Расщепление дигидросилаазаантраценового фрагмента обуславливает появление иона $[M-Si(CH_3)_2]^+$.

Отличие в протекании реакций с алкенами диазосоединения I и 10-диазо-9,10-дигидро-9,9-диметил-9-силаантрацена [4], по-видимому, обусловлено различным строением образующегося карбена. Возможно, что термическая реакция соединения I с алкенами протекает через образование промежуточных аддуктов — спиро[дигидросилаазаантрацен-9,3'-(1-пиразолинов)], которые при отщеплении азота превращаются в соединения II и III.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР получены на спектрометрах WP-80 и WH-400 МГц в $CDCl_3$, внутренний стандарт ТМС. ИК спектры регистрировали на приборе UR-20 в таблетках с КВг. Масс-спектры измерены на масс-спектрометре Kratos MS 25RF. Хроматографирование на колонке и в тонком слое проводили на силикагеле марок L 40/100 и Silufol UV-254.

Данные элементного анализа синтезированных соединений соответствуют расчетным.

9,10-Дигидро-10,10-диметил-2'-триметилсилилспиро[10-сила-2-азаантрацен-9,1'-циклопропан] (II). Нагревают 1,5 г при 70...80 °C 0,15 г (0,6 ммоль) диазосоединения I и 1 мл триметилвинилсилана (контроль по ТСХ). В вакууме отгоняют избыток триметилвинилсилана, а остаток хроматографируют на колонке (45×1,5 см), элюент эфир—гексан, 1 : 3. Выделяют 0,09 г (46%) смеси изомеров спиросоединения II, желтое масло, R_f 0,12 и 0,07 (силуфол, эфир—гексан, 1 : 3). Спектр ПМР (*E*-изомер): 0,38 (9H, с, $Si(CH_3)_3$); 0,48 (3H, с, $Si-CH_3$); 0,58 (3H, с, $Si-CH_3$); 1,80 (1H, м, 3'-H, $^3J_{3',2'} = 5,2$ и 8,3 Гц); 2,28 (1H, м, 2'-H); 7,12...7,52 (5H, м, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-Н); 8,36 (1H, д, 3-Н, $^3J_{3,4} = 4,9$ Гц); 8,50 м. д. (1H, с, 1-Н); *Z*-изомер: 0,36 (9H, с, $Si(CH_3)_3$); 0,50 (3H, с, $SiCH_3$); 0,52 (3H, с, $SiCH_3$); 1,62 (1H, м, 3'-H, $^3J_{3',2'} = 5,2$ и 8,5 Гц); 2,21 (1H, м, 2'-H); 7,12...7,52 (5H, м, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-Н); 8,36 (1H, д, 3-Н, $^3J_{3,4} = 4,9$ Гц); 8,52 м. д. (1H, с, 1-Н).

Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): M^+ 323 (50), $[M-H]^+$ 322 (52), $[M-CH_3]^+$ 308 (7), $[M-Si(CH_3)_2]^+$ 265 (3), $[M-Si(CH_3)_3]^+$ 250 (8), $[M-C_2H_2Si(CH_3)_3]^+$ 224 (60), $[Si(CH_3)_3]^+$ 73 (100). Найдено, %: C 67,1, H 7,5, N 4,0. $C_{18}H_{25}NSi_2$. Вычислено, %: C 66,9, H 7,7, N 4,3.

9,10-Дигидро-10,10-диметил-2'-фенил-3'-формилспиро[10-сила-2-азаантрацен-9,1'-циклопропан] (III, $C_{22}H_{21}NSi$). Нагревают 4 ч при 130 °C смесь 0,63 г (2,5 ммоль) диазосоединения I и 1,2 г (8,1 ммоль) циннамальдегида (контроль по ТСХ). После охлаждения прибавляют 18% соляную кислоту до pH 1...2. Нейтральные продукты реакции экстрагируют эфиром (2×20 мл). Водный слой подщелачивают раствором карбоната натрия до pH 9...10, экстрагируют эфиром (3×25 мл) и сушат сульфатом магния. Остаток (0,59 г) после отгонки эфира хроматографируют на колонке (35×1,5 см), элюент петролейный эфир—этилацетат, 5 : 1. Вначале выделяют 0,23 г 9,10-дигидро-10,10-диметил-10-сила-2-азаантрацен-9. $T_{\text{пл}}$ 148...150 °C. В пробе смешения с этанолом плавится без температурной депрессии. Затем элюируют 0,12 г (13%) Z-изомера соединения III, желтое масло, R_f 0,18 (силуфол, этилацетат—гептан, 1 : 3). ИК спектр: 1722 cm^{-1} (C=O). Спектр ПМР: 0,53 (3H, с, SiCH₃); 0,54 (3H, с, SiCH₃); 2,90 (1H, т, 2'-H, $^3J_{2',3'} = 7,5$, $^3J_{2',CHO} = 6,4$ Гц); 4,08 (1H, д, 3'-H); 6,68 (1H, д, д, 8-H, $^3J_{7,8} = 7,8$, $^4J_{6,8} = 0,9$ Гц); 6,95 (1H, т, д, 6-H, $^3J_{5,6} = 7,4$ Гц); 7,17 (1H, т, д, 7-H, $^3J_{6,7} = 7,5$ Гц); 7,26...7,40 (5H, м, C₆H₅); 7,47 (1H, д, 3-H, $^3J_{3,4} = 4,7$ Гц); 7,53 (1H, д, д, 5-H, $^4J_{5,6} = 1,4$ Гц); 8,52 (1H, д, 4-H); 8,82 (1H, д, CHO); 8,90 м. д. (1H, с, 1-H). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): M^+ 355 (41), $[M-CH_3]^+$ 340 (7), $[M-CO]^+$ 327 (43), $[M-CHO]^+$ 326 (100), $[M-C_6H_5]^+$ 278 (8), 224 (81), 131 (25), 103 (66), 77 (37). Найдено, %: C 74,5, H 5,8, N 3,8. $C_{22}H_{21}NSi$. Вычислено, %: C 74,4, H 5,9, N 3,9.

В конце хроматографирования выделяют 0,11 г (12%) E-изомера спирозоединения III, желтое масло, R_f 0,12 (силуфол, этилацетат—гептан, 1 : 3). ИК спектр: 1720 cm^{-1} (C=O). Спектр ПМР: 0,53 (6H, с, Si(CH₃)₂); 2,92 (1H, т, 2'-H, $^3J_{2',3'} = 7,5$, $^3J_{2',CHO} = 6,4$ Гц); 4,10 (1H, д, 3'-H); 7,10...7,40 (10H, м, C₆H₅, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-H); 8,48 (1H, д, 3-H, $^3J_{3,4} = 4,8$ Гц); 8,32 (1H, с, 1-H); 8,85 м. д. (1H, д, CHO). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): M^+ 355 (28), $[M-H]^+$ 354 (18), $[M-CH_3]^+$ 340 (7), $[M-CO]^+$ 327 (42), $[M-CHO]^+$ 326 (81), $[M-C_6H_5]^+$ 278 (8), 224 (100), 131 (38), 103 (55), 77 (45). Найдено, %: C 74,0, H 6,1, N 3,7. $C_{22}H_{21}NSi$. Вычислено, %: C 74,4, H 5,9, N 3,9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Breslow R., Feiring A., Herman F. // J. Amer. Chem. Soc. — 1974. — Vol. 96. — P. 5937.
2. Дьяконов Н. Л., Дуцица В. П., Голодников А. Т. // ЖОрХ. — 1967. — Т. 3. — С. 709.
3. Простаков Н. С., Анисимов Б. Н., Варламов А. В., Захаров В. Ф., Захаров П. И., Джжа Г. М., Муругова Л. А. // ХГС. — 1979. — № 7. — С. 951.
4. Sekiguchi A., Ando W., Sugawara T., Iwamura H., Liu M. T. H. // Tetrah. Lett. — 1982. — Vol. 23. — P. 4095.
5. Варламов А. В., Канджи П., Фомичев А. А., Алиев А. Э., Королева О. Н., Простаков Н. С. // ХГС. — 1990. — № 2. — С. 272.
6. Простаков Н. С., Варламов А. В., Хуссейн Аннаи, Фомичев А. А., Головицов Н. И., Алиев А. Э., Рябова Н. Л., Стащенко Е. Е. // ХГС. — 1990. — № 4. — С. 495.
7. Гареев Р. Д., Пудовик А. Н. // ЖОХ. — 1979. — Т. 39. — С. 728.

Российский университет дружбы народов,
Москва 117923

Поступило в редакцию 10.06.95