

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

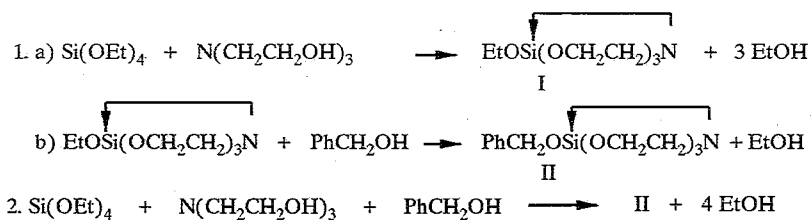
1-(ГЕТЕРИЛОКСИ)СИЛАТРАНЫ*

Получены новые гетероциклические 1-производные силатранов. Оптимальным способом синтеза указанных соединений является перезтерификация тетраэтоксисилана эквимолярной смесью триэтанолamina и гетероциклического (или ароматического) гидроксилсодержащего соединения.

1-(Органил)силатраны продолжают привлекать внимание исследователей [1, 2]. Работа [3] была посвящена синтезу N-гетероциклических 1-производных силатранов реакцией дегидроконденсации пиридинметанолов с 1-гидросилатраном, обладающим лабильной связью Si—H; были получены три изомерных 1-(пиридилметокси)силатрана с удовлетворительными выходами (44...56%). Однако выход соответствующего силатрана из 6-метил-2-пиридинметанола был довольно низким (25%). Поскольку гетероциклические производные силатранов являются потенциально биологически активными соединениями [4], в настоящей работе продолжен поиск более эффективных методов синтеза веществ этого класса.

Многие 1-(органилокси)силатраны получены перезтерификацией низших алкоксисиланов высшими спиртами или другими гидроксилсодержащими органическими соединениями [5]. Однако остается неясным, какой способ перезтерификации является оптимальным: последовательное получение низшего алкоксисилатрана и его взаимодействие с высшим гидроксипроизводным или осуществление реакции перезтерификации методом, впервые предложенным Воронковым и Зелчаном [6], в одну стадию в трехкомпонентной системе тетраалкоксисилан—триэтанолamin—высший спирт. Цель настоящей работы состояла в выборе оптимального из этих двух способов и сопоставлении его с ранее использованным методом [3], а также синтез на основе полученных результатов ряда новых 1-гетероциклических силатранов.

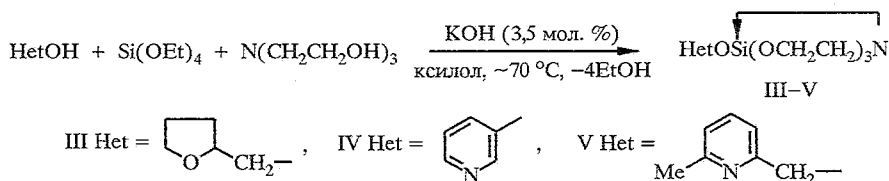
Для определения оптимального способа перезтерификации был выбран синтез 1-(бензилокси)силатрана, который осуществляли двумя методами: последовательно в две стадии (реакции 1a,b) и одностадийно (реакция 2).



Этоксисилатран I был получен реакцией 1a дважды с выходами 61 и 66%. Выход 1-(бензилокси)силатрана II при синтезе его из I по реакции 1b составил 71% в расчете на этоксисилатран, т. е. 45% на исходный

* Посвящается 100-летию со дня рождения академика А. Н. Несмеянова.

тетраэтоксисилан. При синтезе по реакции 2 (продолжительность процесса ~1 ч) силатран II был получен с выходом 75%. Таким образом, определено, что одностадийный способ более эффективен. Используя полученные данные, мы осуществили синтез нескольких 1-(гетерилокси)силатранов методом переэтерификации в трехкомпонентных смесях.



Реакции проводили в ксилоле в присутствии катализатора КОН (3,5 моль %) в потоке аргона при нагревании на масляной бане с отгонкой при ~70 °С образующегося этанола в мерную пробирку до достижения расчетного количества спирта. Продолжительность реакций 2...3,5 ч. В качестве гетероциклических гидроксилпроизводных были использованы соединения различной структуры, включающие насыщенный кислородсодержащий или N-гетероароматический циклы, а также с разными реагирующими группами (CH₂OH или OH): 2-тетрагидрофуруриловый спирт, 3-гидроксипиридин и 6-метил-2-пиридинметанол. Соответствующие силатраны III—V были получены со следующими выходами: III — 49, IV — 17, V — 60%. Синтезировать указанным способом силатран из 2-гидроксипиридина не удалось. По-видимому, низкая реакционная способность в целевой реакции и термическая неустойчивость гидроксипиридинов приводят к тому, что эти соединения в основном разлагаются и не образуют желаемых продуктов. Соединения III и IV синтезировать примененным ранее [3] методом дегидроконденсации не удалось*. Этот результат свидетельствует о том, что переэтерификация является более эффективным способом получения указанных веществ.

Таблица 1

Характеристики синтезированных силатранов I—V

Соединение	T _{пл.} , °С	Найдено, % Вычислено, %			Выход, %
		С	Н	N	
I	100*	43,61	7,77	6,68	61...66
		43,81	7,80	6,40	
II	187...190* ²	54,68	6,76	5,02	71* ³ ; 75* ⁴
		55,49	6,75	4,98	
III	176...179	47,90	7,63	5,13	49
		47,99	7,69	5,09	
IV	188...189	48,23	5,98	10,12	17
		49,24	6,01	10,44	
V	170...172	52,68	6,88	9,40	60
		52,68	6,80	9,45	

* 100...102 °С [5].

*² 190...192 °С [5].

*³ На исходный EtOSi(OCH₂CH₂)₃N, 45% на Si(OEt)₄.

*⁴ На исходный Si(OEt)₄.

* Эксперименты проведены совместно с И. Шмуксте.

Спектры ПМР силатранов $R-O\overline{Si}(OCH_2CH_2)_3N$ I—V

Соединение	Химический сдвиг, δ (м. д.); КССВ, J (Гц)			
	CH ₂ N, τ	CH ₂ O, τ	J	R
I	2,82	3,82	5,6	1,18 (3H, т, $J = 7,0$, CH ₃); 3,67 (2H, кв, $J = 7,0$, CH ₂)
II	2,80	3,80	6,2	4,73 (2H, с, CH ₂); 6,80...7,44 (5H, м, Ph)
III	2,82	3,80	6,0	1,50...2,09 (4H, м, 2H-3, 2H-4); 3,24...4,21 (5H, м, H-2, 2H-5, CH ₂)
IV	2,96	3,92	6,0	7,10 (1H, д. д, $J_1 = 8,2$, $J_2 = 4,6$, H-5); 7,33 (1H, м, $J_1 = 8,2$, $J_2 = 2,8$, $J_3 = 1,8$, H-4); 8,10 (1H, д. д, $J_1 = 4,6$, $J_2 = 1,8$, H-6); 8,39 (1H, д, $J = 2,8$, H-2)
V	2,87	3,85	6,0	2,49 (3H, с, CH ₃); 4,88 (2H, с, CH ₂); 6,92 (1H, м, H-5); 7,46...7,58 (2H, м, H-3, H-4)

Таблица 3

Масс-спектры силатранов I—V

Соединение	m/z (Отн. %)
I	219 (10, M ⁺), 204 (13, [M-Me] ⁺), 188 (5), 174 (100, *[SiA] ⁺), 160 (5), 148 (6), 132 (8), 118 (5), 102(7), 89 (6), 79 (7), 63 (12), 45 (15, [EtO] ⁺), 42 (10), 30 (2)
II	281 (18, M ⁺), 250 (2), 238 (5), 206 (4), 174 (100, [SiA] ⁺), 160 (5), 130 (7), 116 (4), 102 (7), 91 (21, [PhCH ₂] ⁺), 77 (6, Ph), 63 (7), 51 (4), 45 (6), 42 (6), 30 (2)
III	275 (2, M ⁺), 244 (2), 232 (2), 204 (15, [M-C ₄ H ₇ O] ⁺), 192 (5), 174 (100, [SiA] ⁺), 162 (5), 148 (5), 130 (6), 116 (4), 102 (6), 89 (5), 79 (6), 71 (5, [C ₄ H ₇ O] ⁺), 63 (7), 55 (5), 43 (13), 41 (12), 31 (2)
IV	268 (21, M ⁺), 237 (5), 174 (100, [SiA] ⁺), 152 (5), 138 (5), 130 (6), 102 (5), 88 (4), 78 (4), 63 (5), 45 (6)
V	296 (15, M ⁺), 281 (1, [M-Me] ⁺), 266 (27), 265 (26), 198 (10), 184 (25), 174 (100, [SiA] ⁺), 160 (18), 106 (7, [MeC ₅ H ₃ NCH ₂] ⁺), 77 (7, [C ₅ H ₃ N] ⁺), 63 (8), 42 (9), 30 (2)

* [SiA]⁺ = [Si(OCH₂CH₂)₃N]⁺.

Синтезированные силатраны I—V охарактеризованы методами элементного анализа, ПМР и масс-спектрометрии (табл. 1—3); результаты соответствуют предполагаемой структуре соединений; спектры ПМР атранов I и II близки приводимым в литературе [7]; для силатрана V приведены уточненные характеристики.

Зарегистрированы ^{29}Si ЯМР спектры силатранов III и V; величина химического сдвига в обоих случаях $-94,7$ м. д., что характерно для соединений пятикоординационного кремния [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометрах Bruker WH-90/DS (90 МГц) и Varian 200 Мерсигу (200 МГц) для растворов в CDCl_3 , внутренний стандарт ГМДСО. Масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре HP 6890 GC/MS, оборудованном капиллярной колонкой HP-5 MS ($30,0 \text{ м} \times 250 \text{ мкм} \times 0,25 \text{ мкм}$), при программировании температуры от 70 до 260 °C (10 °C/мин). Ксилол ($T_{\text{кип}} 136...144$ °C) перед использованием перегоняли над LiAlH_4 . Тетраэтоксисилан, триэтаноламин и бензиловый спирт очищали вакуумной перегонкой, после чего их свойства соответствовали литературным данным. 2-Тетрагидрофуруриловый спирт, 2- и 3-гидроксипиридины, а также 6-метил-2-пиридинметанол получены от фирм Fluka и Aldrich.

Общая методика синтеза 1-(органилокси)силатранов II—V. Стеклянную колбу объемом 50 мл с дефлегматором, холодильником и мерной пробиркой, снабженную магнитной мешалкой, продувают аргоном и помещают в нее 14 мл сухого ксилола, 0,01 моль гидроксипроизводного, 0,02 г КОН и по 0,01 моль триэтанолamina (1,33 мл) и тетраэтоксисилана (2,23 мл). Полученную смесь при перемешивании нагревают на масляной бане ($120...130$ °C). При этом при ~ 70 °C в мерную пробирку отгоняется образующийся этанол до достижения расчетного количества (2,35 мл). По окончании реакции горячую реакционную смесь быстро отфильтровывают от нерастворимого осадка или декантируют от маслянистого остатка. Из фильтрата при охлаждении выпадают кристаллы 1-(органилокси)силатрана, которые отфильтровывают и промывают на фильтре петролейным эфиром. Полученные вещества перекристаллизовывают из этилацетата и после сушки в вакуумном эксикаторе анализируют (табл. 1—3).

Авторы благодарны Латвийскому совету по науке за финансирование работы (грант № 707).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gevorgyan V., Borisova L., Lukevics E.* // J. Organomet. Chem. — 1997. — Vol. 527. — P. 295.
2. *Gevorgyan V., Borisova L., Vyater A., Ryabova V., Lukevics E.* // J. Organomet. Chem. — 1997. — Vol. 548. — P. 149.
3. *Лукевиц Э., Шмуксте И., Йовель И., Игнатович Л.* // ХГС. — 1998. — № 6. — С. 839.
4. *Lukevics E., Ignatovich L.* // Appl. Organomet. Chem. — 1992. — Vol. 6. — P. 113.
5. *Воронков М. Г., Дьяков В. М.* Силатраны. — Новосибирск: Наука, 1978. — 206 с.
6. *Воронков М. Г., Зелчан Г. И.* // ХГС. — 1965. — № 2. — С. 210.
7. Кремнийорганические производные аминспиртов / Под ред. Э. Я. Лукевица. — Рига: Зинатне, 1987. — 230 с.

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

Поступило в редакцию 10.03.99