

*Посвящается профессору Н. С. Зефирову
в знак искреннего уважения в связи с его юбилеем*

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

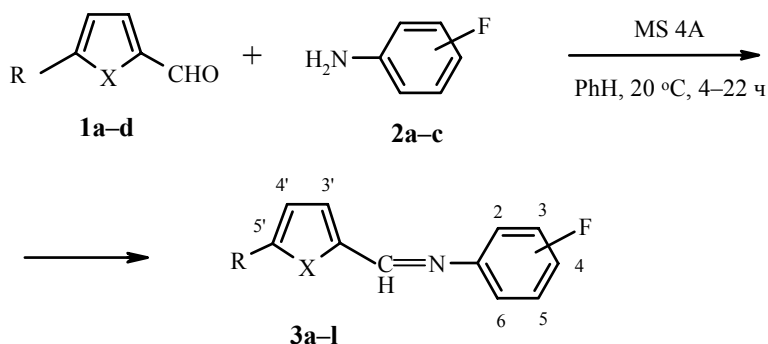
**СИНТЕЗ И ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЕ
ФУРАНОВЫХ И ТИОФЕНОВЫХ N-МЕТИЛИДЕНФТОРАНИЛИНОВ
В ПРИСУТСТВИИ Pd(I)-КОМПЛЕКСА**

Реакциями фурановых и тиофеновых альдегидов с 2-, 3- и 4-фторанилинами в присутствии молекулярных сит синтезирована серия новых N-гетарилальдиминов. Изучено взаимодействие некоторых синтезированных азометинов с триэтилсиланом в присутствии комплекса $[Pd(allyl)Cl]_2$. Выявлено влияние структуры исходных альдиминов на направление гидросилилирования. Все изученные субстраты превращаются в соответствующие амины. В реакционных смесях обнаружены также продукты N- и C-силилирования. В некоторых случаях происходит восстановление фуранового и тиофенового циклов.

Ключевые слова: комплексы Pd, основания Шиффа, тиофен, фторанилин, фуран, гидросилилирование, катализ.

Ранее нами разработан эффективный метод [1–5] синтеза широкого ряда азометинов конденсациями гетероциклических альдегидов с различными аминами в присутствии молекулярных сит. Последние играют в этих процессах не только роль дегидратирующего агента, но и оптимального кислотного катализатора, не приводящего (в отличие от большинства гомогенных систем) к осмолению ацидофобных гетероциклических субстратов. С использованием этого метода в настоящей работе осуществлен ряд синтезов (схема 1) и получены соответствующие фторзамещенные в азачасти молекул фурановые и тиофеновые альдимины – N-гетарилметилен-2-, 3- и 4-фторанилины (**3a-l**). Характеристики синтезированных соединений, их спектры ЯМР 1H и масс-спектры приведены в табл. 1–3.

Схема 1



Характеристики синтезированных соединений 3а–l

Имин*	X	R	Положение F	Время реакции, ч	Брутто-формула	Найдено. % Вычислено, %				Т. пл., °С**	Выход, %
						C	H	N	S		
3a	O	H	2-	19	C ₁₁ H ₈ FNO	<u>69.82</u>	<u>4.26</u>	<u>7.30</u>	–	76–77	87
						69.84	4.26	7.40			
3b	O	Me	2-	19	C ₁₂ H ₁₀ FNO	<u>70.58</u>	<u>4.86</u>	<u>6.76</u>	–	39–40	76
						70.93	4.96	6.89			
3c	S	H	2-	22	C ₁₁ H ₈ FNS	<u>64.27</u>	<u>3.77</u>	<u>6.67</u>	<u>15.55</u>	65–66	70
						64.37	3.93	6.82	15.62		
3d	S	Me	2-	22	C ₁₂ H ₁₀ FNS	<u>65.58</u>	<u>4.48</u>	<u>6.22</u>	<u>14.47</u>	40–41	75
						65.73	4.59	6.39	14.62		
3e	O	H	3-	20	C ₁₁ H ₈ FNO	–	–	–	–	–	83
3f	O	Me	3-	20	C ₁₂ H ₁₀ FNO	–	–	–	–	–	82
3g	S	H	3-	22	C ₁₁ H ₈ FNS	–	–	–	–	–	78
3h	S	Me	3-	22	C ₁₂ H ₁₀ FNS	<u>65.70</u>	<u>4.65</u>	<u>6.35</u>	<u>14.59</u>	43–44	71
						65.73	4.59	6.39	14.62		
3i	O	H	4-	4	C ₁₁ H ₈ FNO	–	–	–	–	–	70
3j	O	Me	4-	4	C ₁₂ H ₁₀ FNO	–	–	–	–	–	78
3k	S	H	4-	20	C ₁₁ H ₈ FNS	<u>63.41</u>	<u>3.87</u>	<u>6.55</u>	<u>15.05</u>	38–39	78
						64.37	3.93	6.82	15.62		
3l	S	Me	4-	20	C ₁₂ H ₁₀ FNS	<u>65.46</u>	<u>4.68</u>	<u>6.28</u>	<u>14.54</u>	77–78	75
						65.73	4.59	6.39	14.62		

* Имины **3e–g,i,j** – маслообразные вещества.** Растворитель для перекристаллизации: гексан–этилацетат, 1 : 1 (**3a,c**) или гексан (**3b,d,h,k,l**).

Следует отметить некоторые закономерности, наблюдающиеся в спектрах ЯМР ^1H серии синтезированных альдиминов (табл. 2). Наличие метильной группы в гетероароматическом цикле приводит к сдвигу сигнала $\text{CH}=\text{N}$ в сильное поле по сравнению с незамещенными молекулами. Для всех тиофеновых иминов характерны большие химические сдвиги сигналов протонов групп $\text{CH}=\text{N}$ и CH_3 , чем для соответствующих фурановых соединений.

В многочисленных исследованиях (см. обзоры [6–9], а также работы [10–13]) было показано, что силилирование $\text{CH}=\text{N}$ двойной связи приводит в основном к образованию N-силилированных продуктов. Недавно нами впервые обнаружено [14], что при взаимодействии алкилгидросиланов с фурановыми, тиофеновыми и пиридиновыми метилиден-*орто*-трифторметиланилинами наряду с N-силилированием происходит также присоединение силильной группы к атому углерода иминной связи $\text{CH}=\text{N}$. В связи с этим представляло интерес исследовать гидросилилирование вновь синтезированных азометинов **3a–d**, содержащих фторгруппу в *орто*-положении азачасти молекул.

Т а б л и ц а 2

Спектры ЯМР ^1H иминов **3a–l**

Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д. (КССВ, J , Гц)		
	$\text{CH}=\text{N}$, с	CH_3 , с	Протоны колец
3a	8.40	–	6.60 (1H, д, д, $J = 2.0, J = 3.6$, H-4); 7.0–7.5 (5H, м, H-3,3', H-4',5',6'); 7.68 (1H, м, H-5)
3b	8.26	2.44	6.21 (1H, д, $J = 3.2$, H-4); 7.0–7.4 (5H, м, H-3,3',4',5',6')
3c	8.63	–	7.0–7.2 (5H, м, H-4,3',4',5',6'); 7.5 (1H, м, H-3,5)
3d	8.53	2.56	6.83 (1H, д, $J = 3.0$, H-4); 7.0–7.2 (3H, м, H-3,4',5'); 7.3 (1H, м, H-3'); 7.46 (1H, м, H-6')
3e	8.28	–	6.59 (1H, д, д, $J = 1.8, J = 3.4$, H-4); 6.8–7.2 (4H, м, H-3, 2',4',5'); 7.35 (1H, м, H-6'); 7.65 (1H, с, H-5)
3f	8.18	2.45	6.23 (1H, д, $J = 2.0$, H-4), 6.8–7.2 (4H, м, H-3,2',4',5'); 7.35 (1H, м, H-6')
3g	8.54	–	6.8–7.1 (3H, м, H-2',4',5'); 7.15 (1H, м, $J = 4.6$, H-4); 7.35 (1H, м, H-6'); 7.56 (2H, м, H-3,5)
3h	8.43	2.55	6.7–7.1 (4H, м, H-4,2',4',5'); 7.2–7.5 (2H, м, H-3,6')
3i	8.25	–	6.55 (1H, д, д, $J = 2.0, J = 3.6$, H-4); 6.93 (1H, д, $J = 3.6$, H-3); 6.9–7.1 (2H, м, H-2',6'); 7.1–7.3 (2H, м, H-3',5'); 7.60 (1H, м, H-5)
3j	8.14	2.42	6.16 (1H, д, $J = 2.8$, H-4); 6.82 (1H, д, $J = 2.8$, H-3); 7.0–7.1 (2H, м, H-2',6'); 7.1–7.3 (2H, м, H-3',5')
3k	8.54	–	7.0–7.3 (5H, м, H-3,4,5,2',6'); 7.5–7.6 (2H, м, H-3',5')
3l	8.48	2.57	6.87 (1H, ш. с, H-4); 7.0–7.2 (2H, м, H-2',6'); 7.2–7.5 (2H, м, H-3',5'); 7.6 (1H, ш. с, H-3)

Масс-спектры иминов Het-CH=N-Ar (3a-l)*

Соединение	<i>m/z</i> (<i>I</i> _{отн.} , %)									
	M ⁺	[M - H] ⁺	[M - Me] ⁺	[M - HCO] ⁺	[M - Me - HCO] ⁺	[M - HCO - HCN] ⁺	[M - MeCO - HCN] ⁺	[M - Het] ⁺	Ar ⁺	[Ar - HF] ⁺
3a	189 (100)	188 (78)	–	160 (12)	–	133 (19)	–	122 (12)	95 (35)	75 (31)
3b	203 (100)	202 (52)	188 (22)	–	160 (17)	–	133 (12)	122 (14)	95 (30)	75 (33)
3c	205 (77)	204 (100)	–	–	–	133 (3)	–	122 (8)	95 (32)	75 (28)
3d	219 (84)	218 (100)	204 (4)	–	–	–	133 (1)	122 (13)	95 (27)	75 (23)
3e	189 (100)	188 (50)	–	160 (48)	–	133 (40)	–	122 (7)	95 (87)	75 (55)
3f	203 (100)	202 (34)	188 (40)	–	160 (74)	–	133 (32)	122 (8)	95 (68)	75 (42)
3g	205 (97)	204 (100)	–	–	–	133 (7)	–	122 (8)	95 (60)	75 (33)
3h	219 (89)	218 (100)	204 (9)	–	–	–	133 (1)	122 (11)	95 (42)	75 (23)
3i	189 (100)	188 (60)	–	160 (24)	–	133 (32)	–	122 (11)	95 (61)	75 (41)
3j	203 (100)	202 (41)	188 (32)	–	160 (47)	–	133 (24)	122 (13)	95 (57)	75 (38)
3k	205 (92)	204 (100)	–	–	–	133 (7)	–	122 (6)	95 (58)	75 (35)
3l	219 (88)	218 (100)	204 (6)	–	–	–	133 (1)	122 (12)	95 (52)	75 (29)

* Указаны сигналы характеристичных ионов. Пики с *m/z* <75 не приведены.

Ранее [11, 14] нами найдено, что одним из наиболее активных катализаторов гидросилилирования гетероциклических иминов является димерный комплекс одновалентного палладия бис{[μ-хлороаллил]палладий} – [Pd(allyl)Cl]₂. В присутствии этого комплекса в данной работе изучено взаимодействие новых фурановых и тиофеновых альдиминов **3a–d** с триэтилсиланом. Реакции проводили в бензоле при 65 °С, используя соотношение субстрат–силан 1 : 1.2 мол. и концентрацию катализатора 2 мол.%. Ход реакций контролировали методами ТСХ и ГЖХ–МС. По завершении силилирования (продолжительность реакций указана в табл. 4) реакционную смесь обрабатывают (как указано в экспериментальной части) и анализируют методом ЯМР ¹H.

В спектрах ЯМР ¹H реакционных смесей присутствуют наборы сигналов, свидетельствующих об образовании нескольких типов продуктов, содержащих центральные группировки CH₂–NH, CH₂–NSiEt₃, Et₃SiCH–NH, CH=N. Эти соединения характеризуются, соответственно, сигналом CH₂ и широким синглетом NH (2H и 1H), синглетом CH₂ (2H), двумя уширенными синглетами протонов группы CH–NH (1H–1H), а также синглетом в области CH=N (табл. 4). Сигналы протонов (гетеро)ароматических циклов всех полученных соединений находятся в характерной для них области спектров. Группировка SiEt₃ в спектрах ЯМР ¹H синтезированных силилильных соединений проявляется в виде

Т а б л и ц а 4

Характеристики реакций гидросилилирования и их продуктов

Исходный имин	Время реакции, ч	Конверсия имина, % (ГЖХ)	Продукт		Спектр ЯМР ¹ H, δ, м. д.			
			в реакционной смеси* (выход, %, ГЖХ)	после выделения**	CH ₃ (3H, c)	CH ₂ –N (2H, c)	CH–N (1H, c)	CH=N (1H, c)
3a	15	80	4a (55)	4a	–	4.33	–	–
			5a (20)	5a	–	–	4.11	–
			6a (25)	–	–	–	–	7.18
3b	15	70	4b (25)	4b	2.22	4.22	–	–
			7b (75)	7b	2.15	4.20	–	–
3c	16	70	4c (99)	4c	–	4.49	–	–
3d	16	80	4d (30)	4d	2.40	4.22	–	–
			7d (40)	7d	2.53	4.44	–	–
			8d (10)	–	2.35	4.10	–	–

* По данным спектров ЯМР ¹H и ГЖХ–МС смеси продуктов.

** Продукты выделены методом колоночной хроматографии; элюент гексан–этилацетат, 3 : 1 (соединения **4a**, **5a**) и бензол–этилацетат, 10 : 0.05 (соединения **4b–d**, **7b**).

двух групп сигналов протонов CH_2 (6H, кв) и CH_3 (9H, т) в интервале δ 0.5–1.6 м. д. Методом препаративной колоночной хроматографии удалось выделить почти все синтезированные соединения (табл. 4), представляющие собой желтые маслообразные вещества. Масс-спектры полученных соединений (табл. 5) соответствуют указанным типам продуктов.

Согласно полученным данным, можно заключить, что при гидросилилировании всех изученных иминов **3a–d** образуются соответствующие амины – (2-гетарилметил)(2-фторфенил)амины **4a–d** (в случае тиофенового имиона **3c** – с 99% селективностью). С-Силилированный амин **5a** образуется лишь из альдимиона **3a**. Кроме того этот имин восстанавливается до дигидрофуранового производного **6a**. N-Силил- амины ожидаемой структуры **7b,d** образуются (в смеси с другими продуктами) при превращении обоих метилпроизводных иминов **3b,d**, причем последний дает также небольшое количество N-силилированного производного **8d** с дигидротиофеновым циклом в структуре молекулы (схема 2).

Интересно сопоставить полученные результаты с нашими данными [15] по гидросилилированию ароматического аналога изученных в настоящей работе гетероциклических альдиминов – N-бензилиден-2-фторанилина. Последний в идентичных условиях реакции полностью превращается в соответствующий амин в течение 8 ч, т. е. обладает большей реакционной способностью, чем субстраты **3a–d**, а по направлению реакции является аналогом тиофенового имиона **3c**.

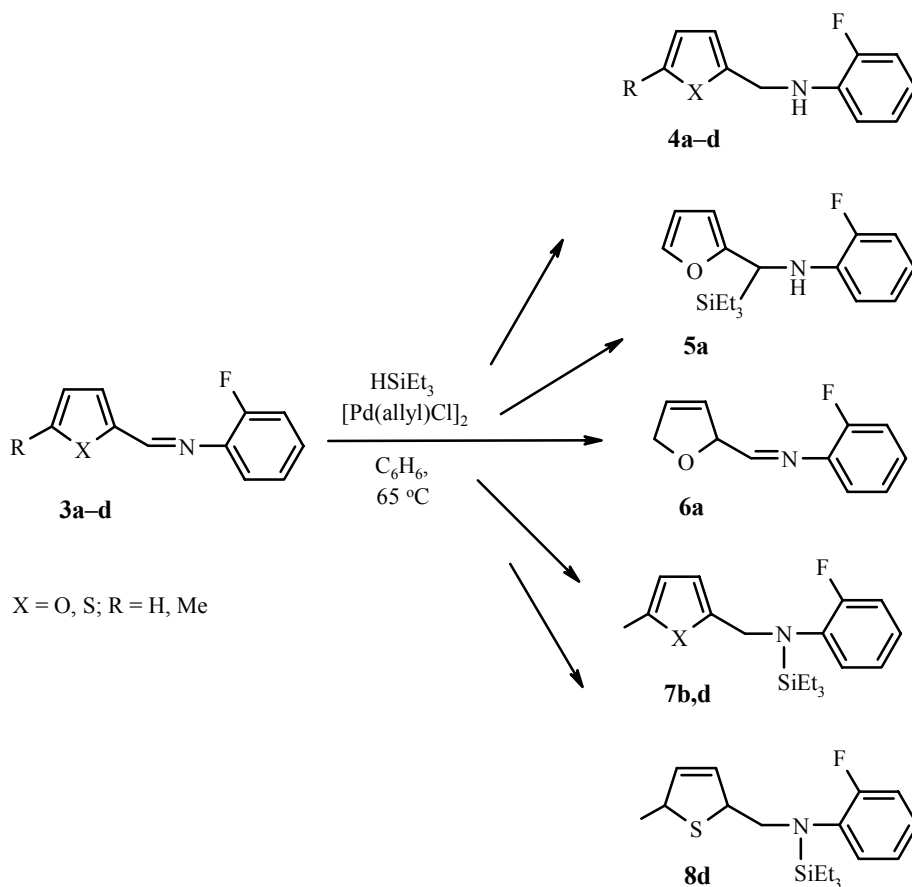
Т а б л и ц а 5

Масс-спектры* продуктов гидросилилирования

Соединение	m/z ($I_{\text{отн}}$, %)					
	M^+	$[\text{M} - \text{H}]^+$	$[\text{M} - \text{Et}]^+$	$[\text{M} - \text{HSiEt}_3]^+$	$[\text{SiEt}_3]^+$	$[\text{HetCH}_2]^+$
4a	191 (32)	190 (15)	–	–	–	81 (100)
5a	305 (25)	304 (100)	–	189 (11)	115 (29)	–
6a	191 (12)	190 (100)	–	–	–	–
4b	205 (14)	–	–	–	–	95 (100)
7b	319 (8)	–	290 (7)	–	–	95 (100)
4c	207 (21)	–	–	–	–	97 (100)
4d	221 (14)	–	–	–	–	111 (100)
7d	335 (10)	–	306 (8)	–	–	111 (100)
8d	337 (100)	–	–	–	115 (35)	–

* Приведены сигналы характеристических ионов.

Схема 2



Кроме того, можно отметить, что наличие объемной группы CF_3 в *орто*-положении азачасти реагирующих молекул в большей степени способствует необычному направлению процессов – С-силилированию, чем группы F. Это указывает на влияние стерических факторов, как и предполагалось в работе [15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H исследовали на спектрометрах Varian Mercury (200 МГц) и Bruker WH-90/DS (90 МГц) 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 °С (10 °С/мин). Бензол перед использованием перегоняли над CaH_2 . Альдегиды, амины, гидросилан и Pd-комплекс, использованные в работе, были получены от фирм Acros, Aldrich и Fluka. В работе применяли молекулярные сита 4А (VEB Laborchemie Apolda).

Синтез альдиминов (общая методика). В колбу помещают 10 мл сухого бензола и по 5 ммоль исходных альдегида и амина, затем 5 г свежeproкаленных молекулярных сит и проводят реакцию при комнатной температуре в атмосфере аргона, периодически отбирая пробы и анализируя их методом ТСХ и ГЖХ–МС. В течение определенного времени в зависимости от субстратов (табл. 1) происходит практически полное их превращение в

соответствующие продукты. По окончании реакции сита отфильтровывают, промывают их бензолом, фильтрат упаривают при пониженном давлении (40 °С (15 мм рт. ст.)) и удаляют незначительные остатки исходных веществ в вакууме (45–50 °С (0.1 мм от. ст.)). Продукты представляют собой маслообразные или кристаллические вещества желтого цвета. Твердые соединения очищают перекристаллизацией из гексана, или его смеси с этилацетатом и регистрируют спектры ЯМР ¹H.

Гидросилилирование (общая методика). Реакционную пробирку Ригсе 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 °С и добавляют шприцем 0.6 ммоль гидросилана. Реакцию проводят при 65 °С, периодически отбирая пробы и анализируя их методами ТСХ и ГЖХ–МС. По окончании силилирования реакционную смесь упаривают при пониженном давлении (30 °С (15 мм рт. ст.)) и регистрируют спектры ЯМР ¹H. Смесь разделяют мето-дом жидкостной хроматографии на колонке с силикагелем (Kieselgel 60, 0.063–0.200 меш, Мерск), используя различные элюенты. Все полученные продукты представляют собой маслообразные вещества желтого цвета.

Авторы благодарны Латвийскому совету по науке за финансирование работы (грант № 1771).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. Иовель, Л. Голомба, Ю. Попелис, А. Гаухман, Э. Лукевиц, *XTC*, 324 (2000).
2. И. Иовель, Л. Голомба, С. Беляков, Э. Лукевиц, *XTC*, 778 (2000).
3. И. Иовель, Л. Голомба, Ю. Попелис, С. Гринберга, Э. Лукевиц, *XTC*, 890 (2000).
4. И. Иовель, Л. Голомба, С. Беляков, Ю. Попелис, А. Гаухман, Э. Лукевиц, *XTC*, 361 (2003).
5. И. Иовель, Л. Голомба, С. Беляков, Ю. Попелис, Э. Лукевиц, *XTC*, 1640 (2003).
6. *Comprehensive Handbook of Hydrosilylation*, В. Marciniak (Ed.), Pergamon, Oxford, 1992.
7. В. Б. Пухнаревич, Э. Лукевиц, Л. И. Копылова, М. Г. Воронков, *Перспективы гидросилилирования*, Инст. орган. синтеза ЛатвАН, Рига, 1992.
8. К. А. Horn, *Chem. Rev.*, **95**, 1317 (1995).
9. O. Riant, N. Mostefai, J. Courmarcel, *Synthesis*, 2943 (2004).
10. I. Iovel, L. Golomba, S. Belyakov, A. Kemme, E. Lukevics, *Appl. Organometal. Chem.*, **15**, 733 (2001).
11. И. Иовель, Л. Голомба, Ю. Попелис, Э. Лукевиц, *XTC*, 51 (2002).
12. J.-F. Carpentier, V. Bette, *Current Org. Chem.*, **6**, 913 (2002).
13. V.V. Zuev, O. P. Kovaleva, N. K. Skvortsov, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Related Elements*, **179**, 83 (2004).
14. И. Иовель, Л. Голомба, Ю. Попелис, С. Гринберга, Э. Лукевиц, *XTC*, 52 (2003).
15. И. Иовель, Л. Голомба, М. Флейшер, Ю. Попелис, С. Гринберга, Э. Лукевиц, *XTC*, 825 (2004).

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

Поступило в редакцию 15.02.2005