

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

ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЕ (ГЕТЕРО)АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДИМИНОВ В ПРИСУТСТВИИ Pd(I)-КОМПЛЕКСА

Изучено взаимодействие триэтилсилана с гетероциклическими и ароматическими азометинами, катализируемое комплексом $[Pd(allyl)Cl]_2$. Выявлено влияние на реакцию природы функциональных групп, находящихся в аза- и метиновой части молекул альдиминов, полученных конденсациями фурановых, тиафеновых и бензольных альдегидов с анилином и его производными. Реакционная способность ряда иминов сопоставлена с их электронными и структурными характеристиками, определенными методами квантовой химии. Синтезированы соответствующие фурановые, тиафеновые и ароматические амины, а также некоторые силиламины.

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

Исследования каталитического гидросилилирования связи $C=N$ имеют как прикладное значение – для получения практически важных продуктов, так и теоретический интерес – с целью выявления закономерностей этих процессов. Как известно (см. обзоры [1–3], а также работы [4–6]), гидросилилирование двойной связи $C=N$ приводит в основном к образованию продуктов, силилированных по атому азота. Недавно нами впервые обнаружено [7], что при взаимодействии алкилгидросиланов с фурановыми, тиафеновыми и пиридиновыми альдимидами, содержащими трифторметильную группу в *орто*-положении азачасти молекул, наряду с N-силилированием происходит также присоединение силильной группы к атому углерода иминной связи $C=N$. Возможно, последний процесс протекает по карбеновому механизму [8]. В связи с этим представляло интерес определить зависимость направления гидросилилирования от структуры исходных иминов, а также влияние на этот процесс электронодонорных и акцепторных функциональных групп в аза- и метиновой части молекул.

В настоящей работе для получения альдиминов применен разработанный нами ранее метод [9–14] с использованием молекулярных сит – эффективных агентов конденсации ароматических и гетероциклических альдегидов с различными аминами. Осуществлен ряд синтезов (схема 1) и получены соответствующие N-(гетарилметилен)- и N-(арилметилен)-анилины.

Как обнаружено нами ранее [5, 7], одним из наиболее активных катализаторов гидросилилирования иминов является димерный комплекс одновалентного палладия бис- $\{[\mu\text{-хлороаллил}]\text{палладий}\}$ – $[Pd(allyl)Cl]_2$. В присутствии этого комплекса в данной работе изучено взаимодействие

Таблица 1

Характеристики синтезированных альдиминов

| Имин* | X | R | R' | R'' | R''' | T, °C | Время, ч | Брутто-формула | Найдено, % Вычислено, % | | | | Т. пл., °C** | Выход, % |
|-----------|---|----|----|-----|------|----------|----------|--------------------------------------|----------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|--------------|----------|
| | | | | | | | | | C | H | N | S | | |
| 1a | O | H | Me | H | – | 20 | 22 | C ₁₂ H ₁₁ NO | | | | | | 76 |
| 1b | O | Me | Me | H | – | 20 | 24 | C ₁₃ H ₁₃ NO | | | | | | 76 |
| 1c | O | H | Br | H | – | 20 | 21 | C ₁₁ H ₈ BrNO | | | | | | 64 |
| 1d | O | Me | Br | H | – | 20 | 26 | C ₁₂ H ₁₀ BrNO | | | | | | 64 |
| 1e | O | H | Me | Me | – | 20 80 | 24 1 | C ₁₃ H ₁₃ NO | | | | | | 60 |
| 1f | O | Me | Me | Me | – | 20 80 | 24 1 | C ₁₄ H ₁₅ NO | | | | | | 66 |
| 1g | S | H | Me | H | – | 20 | 24 | C ₁₂ H ₁₁ NS | | | | | | 76 |
| 1h | S | Me | Me | H | – | 20 | 24 | C ₁₃ H ₁₃ NS | <u>72.23</u> 72.52 | <u>5.98</u> 6.09 | <u>6.41</u> 6.50 | <u>14.75</u> 14.89 | 46–47 | 56 |
| 1i | S | H | Br | H | – | 20 80 | 24 2 | C ₁₁ H ₈ BrNS | <u>49.70</u> 49.64 | <u>2.84</u> 3.03 | <u>4.98</u> 5.26 | <u>12.02</u> 12.05 | 49–50 | 52 |
| 1j | S | Me | Br | H | – | 20 80 | 24 2 | C ₁₂ H ₁₀ BrNS | <u>51.14</u> 51.44 | <u>3.43</u> 3.60 | <u>4.82</u> 4.99 | <u>11.55</u> 11.44 | 45–46 | 50 |
| 1k | S | H | Me | Me | – | 20 | 24 | C ₁₃ H ₁₃ NS | | | | | | 74 |
| 1l | S | Me | Me | Me | – | 20 80 | 24 8 | C ₁₄ H ₁₅ NS | | | | | | 77 |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|---|---|-----------------|----|-----------------|----------|---------|--|-----------------------|---------------------|-----------------------|--|-------|----|----|
| 1m | – | – | Me | H | H | 20 | 23 | C ₁₄ H ₁₃ N | | | | | | | 76 |
| 1n | – | – | CF ₃ | H | H | 20 | 22 | C ₁₄ H ₁₀ F ₃ N | | | | | | | 56 |
| 1o | – | – | Br | H | H | 20 | 23 | C ₁₃ H ₁₀ BrN | | | | | | | 74 |
| 1p | – | – | F | H | H | 20 | 22 | C ₁₃ H ₁₀ FN | <u>77.68</u> 78.37 | <u>4.81</u> 5.06 | <u>6.77</u> 7.03 | | 28–29 | 64 | |
| 1q | – | – | NO ₂ | H | H | 20 80 | 19 8 | C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₂ | <u>68.36</u> 69.02 | <u>4.36</u> 4.46 | <u>12.69</u> 12.38 | | 71–72 | 72 | |
| 1r | – | – | Me | Me | H | 20 80 | 20 2 | C ₁₅ H ₁₅ N | | | | | | 83 | |
| 1s | – | – | H | H | Me | 20 | 24 | C ₁₄ H ₁₃ N | | | | | | 65 | |
| 1t | – | – | H | H | OMe | 20 | 21 | C ₁₄ H ₁₃ NO | <u>79.47</u> 79.59 | <u>6.16</u> 6.20 | <u>6.61</u> 6.63 | | 49–50 | 66 | |
| 1u | – | – | H | H | Br | 20 | 21 | C ₁₃ H ₁₀ BrN | <u>60.06</u> 60.02 | <u>3.82</u> 3.87 | <u>5.28</u> 5.38 | | 71–72 | 69 | |
| 1v | – | – | H | H | NO ₂ | 20 | 24 | C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₂ | <u>69.03</u> 69.02 | <u>4.44</u> 4.46 | <u>12.28</u> 12.38 | | 86–87 | 74 | |
| 1w | – | – | CF ₃ | H | OMe | 20 80 | 22 3 | C ₁₅ H ₁₂ F ₃ NO | | | | | | 64 | |
| 1x | – | – | CF ₃ | H | Br | 20 | 20 | C ₁₄ H ₉ BrF ₃ N | <u>51.40</u> 51.25 | <u>2.72</u> 2.76 | <u>4.17</u> 4.27 | | 59–60 | 87 | |
| 1y | – | – | NO ₂ | H | Br | 20 80 | 24 6 | C ₁₃ H ₉ BrN ₂ O ₂ | <u>51.21</u> 51.17 | <u>2.85</u> 2.97 | <u>9.08</u> 9.18 | | 96–97 | 64 | |

* Имины **1a–g**, **k–o**, **r,s,w** – маслообразные вещества, **1p** – не перекристаллизован.

** Растворитель для перекристаллизации: гексан (**1h,i,t,u,x**) или гексан-этилацетат, 1 : 1 (**1j,q,v,y**).

Т а б л и ц а 2

Характеристики реакций гидросилилирования и их продуктов

| Исходный имин | Время реакции, ч (Т 65 °С) | Конверсия имина, % (ГЖХ) | Продукт | | ЯМР ¹ H (в CDCl ₃), δ, м.д., (J, Гц) | | | | | |
|---------------|----------------------------|--------------------------|--|-------------------|---|---|-----------------------|--------|-----------------------------------|----------|
| | | | в реакционной смеси* | после выделения** | CH ₃ (3H, с) | CH ₂ -NSi (структура 2) CH ₂ (2H, с) | SiCH-NH (структура 3) | | CH ₂ -NH (структура 4) | |
| | | | | | | | CH (д) | NH (д) | CH ₂ (с) | NH (ш.с) |
| 1a | 6 | 68 | 4a | 4a | 2.09 | | | | 4.29 | 3.8 |
| 1b | 6 | 86 | 4b | 4b | 2.04, 2.20 | | | | 4.22 | 3.8 |
| 1c | 4 | 53 | 3c | 3c | | | 4.33 | 4.6 | | |
| | | | 4c | 4c | | | J = 5.0 | | 4.29 | 4.0 |
| 1d | 4 | 68 | C ₄ H ₃ OCH ₂ NHPh (9%) 3d | 3d | 2.20 | | 4.27 | 4.6 | | |
| | | | 4d | 4d | 2.22 | | J = 5.0 | | 4.20 | 3.9 |
| 1e | 24 | 86 | MeC ₄ H ₂ OCH ₂ NHPh (18%) 2e | 2e | 2.00 (6H) | 4.07 | | | 4.07 | 4.0 |
| | | | 4e | | 2.15 (6H) | | | | | |
| 1f | 24 | 0 | | | | | | | | |
| 1g | 15 | 41 | 4g | 4g | 2.11 | | | | 4.51 | 3.8 |
| 1h | 20 | 100 | 4h | 4h | 2.07, 2.36 | | | | 4.38 | 3.8 |
| 1i | 4 | 51 | 4i | 4i | | | | | 4.51 | 4.0 |
| 1j | 20 | 90 | 3j | 3j | 2.40 | | 4.44 | 4.6 | | |
| | | | 4j | 4j | 2.40 | | J = 5.0 | | 4.40 | 3.9 |
| 1k | 35 | 42 | MeC ₄ H ₂ SCH ₂ NHPh (21%) 2k | 2k | 2.11 (6H) | 4.31 | | | | |
| | | | 4k | 4k | 2.9 (6H) | | | | 4.27 | ~ 3.0 |

| | | | | | | | | | |
|------------------------|----|-----|---|--------------|--------------------------|------|------|-------|--|
| 1l | 35 | 60 | 2l | 2l | 2.04 (6H), 2.33 (3H) | 4.22 | | | |
| | | | 4l | 4l | 2.27 (6H), 2.38 (3H) | | 4.18 | 3.2 | |
| 1m | 4 | 100 | 4m | 4m*** | 2.11 | | 4.33 | – | |
| 1n | 20 | 59 | 2n | | | | | | |
| | | | 4n | 4n | | | 4.38 | 4.8 | |
| 1o | 11 | 72 | 2o | 2o | | 4.36 | | | |
| | | | 4o | | | | 4.31 | ~ 4.8 | |
| | | | PhCH ₂ NHPh (31%) | | | | | | |
| 1p | 8 | 100 | 4p | | | | 4.24 | 4.1 | |
| 1q | 20 | 100 | 4q, q*⁴ | 4q | | | 4.55 | – | |
| 1r | 8 | 86 | 2r | | | | | | |
| | | | 4r | 4r | 2.18 (6H) | | 4.04 | 2.9 | |
| 1s | 7 | 100 | 2s | | 2.27 | 4.51 | | | |
| | | | 4s | | 2.33 | | 4.27 | 3.9 | |
| 1t | 15 | 81 | 2t | 2t | 3.73 (OCH ₃) | 4.22 | | | |
| | | | 4t | 4t | 3.73 (OCH ₃) | | 4.18 | 4.0 | |
| 1u | 8 | 100 | 4u, PhCH₂NHPh (82%), u*⁴ | | | | | | |
| 1u*⁵ | 26 | 24 | 4u, PhCHNPh (12%) | | | | | | |
| 1v | 17 | 25 | H ₂ NC ₆ H ₄ CHNPh | | | | | | |
| 1w | 21 | 63 | 2w | 2w | 3.47 (OCH ₃) | 4.31 | | | |
| | | | 4w | | | | | | |

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

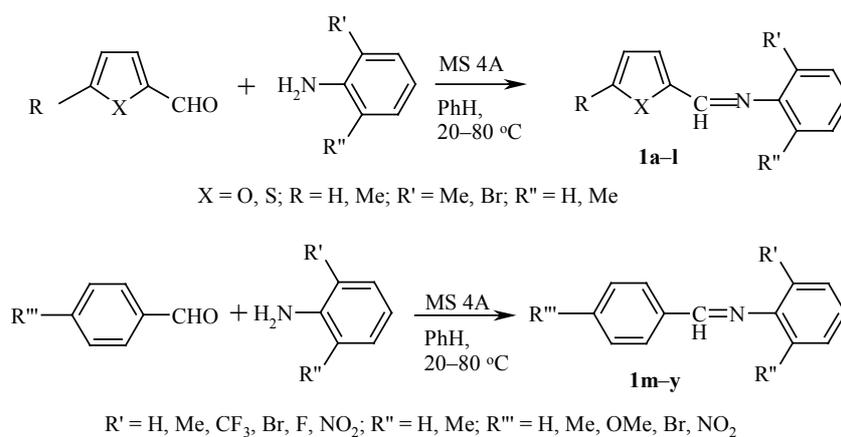
** Продукты выделены методом колоночной хроматографии; элюент: бензол–этилацетат, 10 : 0.05 (**4a–d, g, h, j, t, 3c, d, j, 2t**), гексан–этилацетат, 3 : 1 (**2e, 4i**), бензол–этилацетат, 9 : 1 (**2k, l, 4k, l, q, r**), бензол (**4n**), гексан–этилацетат, 9 : 1 (**2o**).

*** Продукт выделен перекристаллизацией из гексана (Т. пл. 54 °С).

*⁴ Образуются побочные неидентифицированные продукты.

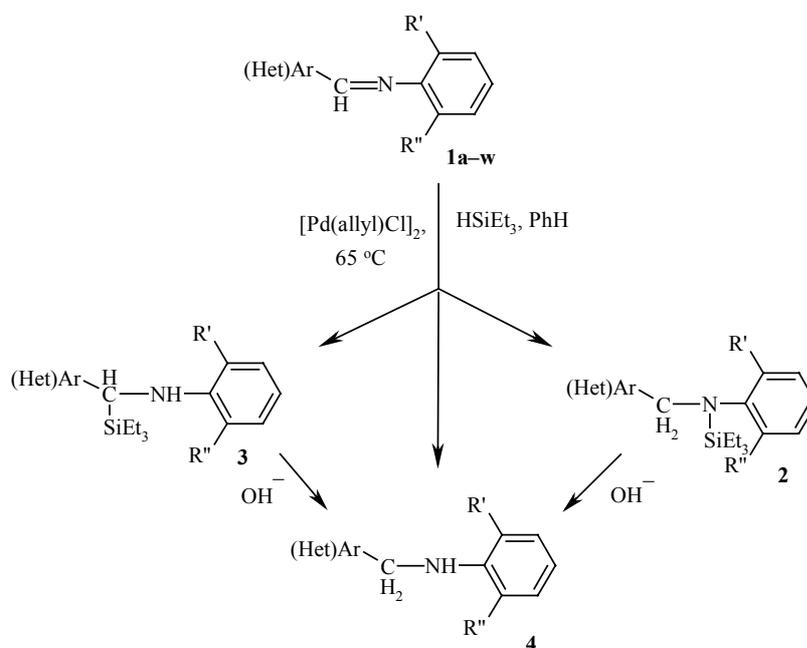
*⁵ Катализатор: RhCl(PPh₃)₃.

Схема 1



указанных выше предварительно синтезированных альдиминов с триэтилсиланом. Реакции проводили в бензоле при 65 °С, используя молярное соотношение субстрат–силан, 1 : 1.2, и концентрацию катализатора 2 мол.%. Протекание реакций контролировали методами ТСХ и ГЖХ–МС. По завершении силилирования (продолжительность реакций указана в табл. 2) реакционную смесь обрабатывают (как указано в экспериментальной части) и анализируют методом ЯМР 1H . В спектрах реакционных смесей присутствуют три набора сигналов, свидетельствующих об образовании трех типов продуктов – структуры **2**, **3** и **4** (схема 2), содержащих группировки $Et_3SiCH-NH$, $CH_2-NSiEt_3$ и CH_2-NH . Эти соединения характеризуются, соответственно, двумя дублетами протонов группы $CH-NH$ (1H–1H), синглетом CH_2 (2H), а для аминов **4** сигналом CH_2 и широким синглетом NH (2H и 1H) (табл. 2). Масс-спектры полученных соединений (табл. 3) также соответствуют трем указанным типам продуктов.

Схема 2



Масс-спектры продуктов гидросилилирования

| Соединение* | m/z ($I_{\text{отн.}}$, %)** |
|-------------|--|
| 1 | 2 |
| 4a | 187 [M] ⁺ (34), 186 [M – H] ⁺ (25), 118 (7), 106 [M – C ₄ H ₃ OCH ₂] ⁺ (6), 91 (11), 81 [C ₄ H ₃ OCH ₂] ⁺ (100), 77 (15), 65 (11), 53 (37) |
| 4b | 201 [M] ⁺ (18), 216 (2), 118 (2), 107 (12), 95 [H ₃ CC ₄ H ₂ OCH ₂] ⁺ (100), 91 (8), 77 (8), 65 (11), 57 (7), 43 (13) |
| 3c | 252/250 [M – SiEt ₃] ⁺ (100/100), 184/182 (7/8), 171 (11), 170 [M – HSiEt ₃ – Br] ⁺ (9), 157/155 [C ₆ H ₄ Br] ⁺ (5/9), 143 (8), 131 (6), 115 [SiEt ₃] ⁺ (25), 103 (9), 91 (5), 87 (18), 75 (9), 59 (14), 39 (7) |
| 4c | 253/251 [M] ⁺ (100/100), 184 (2), 172 (4), 157/155 [C ₆ H ₄ Br] ⁺ (2/3), 143 (4), 117/115 (3/5), 104 (3), 91 (10), 81 [C ₄ H ₃ OCH ₂] ⁺ (100), 63 (10), 53 (30), 39 (10), 32 (25) |
| A | 173 [M] ⁺ (42), 172 [M – H] ⁺ (32), 144 [M – HCO] ⁺ (10), 115 (12), 106 [M – C ₄ H ₃ OCH ₂] ⁺ (5), 91 (5), 81 [C ₄ H ₃ OCH ₂] ⁺ (100), 77 [Ph] ⁺ (26), 65 (15), 53 (31), 51 (21), 39 (23), 32 (89) |
| 4d | 267/265 [M] ⁺ (8/8), 186 [M – Br] ⁺ (4), 173/171 (4/4), 157 [C ₆ H ₄ Br] ⁺ (2), 143 (2), 130 (1), 115 (2), 104 (2), 95 [H ₃ CC ₄ H ₂ OCH ₂] ⁺ (100), 91 (7), 77 (6), 65 (7), 51 (7), 43 (14) |
| B | 187 [M] ⁺ (16), 172 [M – H] ⁺ (2), 95 [H ₃ CC ₄ H ₂ OCH ₂] ⁺ (100), 77 [Ph] ⁺ (10), 65 (12), 51 (11), 43 (15), 32 (39) |
| 2e | 315 [M] ⁺ (15), 287 (24), 286 [M – Et] ⁺ (100), 205 (22), 184 (18), 176 (17), 153 (35), 148 (35), 146 (29), 125 (13), 115 (5), 105 (13), 91 (8), 87 (14), 81 [C ₄ H ₃ OCH ₂] ⁺ (38), 77 (7), 59 (29), 53 (24) |
| 4e | 201 [M] ⁺ (38), 200 [M – H] ⁺ (32), 184 (3), 172 (2), 158 (4), 144 (3), 132 (8), 120 (12), 103 (5), 91 (20), 81 [C ₄ H ₃ OCH ₂] ⁺ (100), 77 (24), 65 (10), 53 (42), 39 (15) |
| 4g | 203 [M] ⁺ (28), 106 (3), 97 [C ₄ H ₃ SCH ₂] ⁺ (100), 91 (10), 77 (11), 65 (11), 53 (37), 45 (13), 39 (15) |
| 4h | 217 [M] ⁺ (18), 182 (2), 118 (3), 111 [H ₃ CC ₄ H ₂ SCH ₂] ⁺ (100), 91 (11), 77 (21), 65 (14), 51 (12), 45 (10), 39 (13) |
| 4i | 269/267 [M] ⁺ (13/12), 186 (3), 172 (1), 157/155 [C ₆ H ₄ Br] ⁺ (2/3), 143 (2), 115 (2), 105 (2), 97 [C ₄ H ₃ SCH ₂] ⁺ (100), 91 (11), 63 (10), 77 (8), 63 (10), 53 (11), 45 (15), 39 (11) |
| 4j | 283/281 [M] ⁺ (9/9), 200 (1), 184 (2), 168 (2), 155 [C ₆ H ₄ Br] ⁺ (2), 143 (2), 104 (2), 111 [H ₃ CC ₄ H ₂ SCH ₂] ⁺ (100), 91 (12), 77 (18), 63 (9), 51 (11), 45 (11), 39 (10) |
| C | 203 [M] ⁺ (21), 111 [H ₃ CC ₄ H ₂ SCH ₂] ⁺ (100), 77 [Ph] ⁺ (31), 65 (15), 51 (20), 45 (9), 39 (19) |
| 2k | 331 [M] ⁺ (23), 300 (13), 301 (27), 302 [M – Et] ⁺ (100), 274 (2), 234 (4), 216 [M – SiEt] ⁺ (3), 205 (19), 184 (2), 176 (21), 169 (34), 148 (40), 146 (35), 141 (24), 132 (13), 119 (7), 115 (17), 97 [C ₄ H ₃ SCH ₂] ⁺ (38), 87 (21), 77 (8), 59 (38), 53 (14), 45 (16) |
| 2l | 345 [M] ⁺ (22), 314 (6), 315 (14), 316 [M – Et] ⁺ (100), 288 (2), 234 (2), 205 (9), 183 (43), 176 (12), 159 (17), 148 (27), 146 (25), 132 (10), 115 (12), 111 [H ₃ CC ₄ H ₂ SCH ₂] ⁺ (100), 105 (7), 87 (18), 77 (15), 59 (38), 45 (10) |
| 4l | 231 [M] ⁺ (14), 134 [M – H ₃ CC ₄ H ₂ SCH ₂] ⁺ (2), 121 (8), 111 [H ₃ CC ₄ H ₂ SCH ₂] ⁺ (100), 105 (7), 87 (18), 77 (15), 59 (38), 45 (10) |
| 4m | 197 [M] ⁺ (40), 196 [M – H] ⁺ (13), 120 [M – Ph] ⁺ (11), 118 (7), 106 [PhCH ₂ NH] ⁺ (13), 91 [PhCH ₂] ⁺ (100), 77 [Ph] ⁺ (13), 65 (26), 51 (11), 39 (13) |
| 2n | 365 [M] ⁺ (2), 230 (3), 213 (15), 214 [M – SiEt ₃ – 2F] ⁺ (100), 192 [M – SiEt ₃ – 2F – HF] ⁺ (7), 165 (7), 145 [C ₆ H ₄ CF ₃] ⁺ (2), 134 (6), 109 (11), 91 [PhCH ₂] ⁺ (81), 77 [Ph] ⁺ (23), 65 (10), 59 (9), 49 (6) |
| 4n | 251 [M] ⁺ (27), 230 (4), 212 (3), 165 (1), 154 (3), 145 [C ₆ H ₄ CF ₃] ⁺ (2), 91 [PhCH ₂] ⁺ (100), 77 (4), 69 (12), 51 (5), 39 (4), 32 (7) |
| 4o | 263/261 [M] ⁺ (18/19), 180 [M – Br] ⁺ (9), 152 (3), 143 (1), 104 (4), 91 [PhCH ₂] ⁺ (100), 77 [Ph] ⁺ (9), 65 (14), 51 (7), 39 (6) |
| D | 183 [M] ⁺ (55), 182 [M – H] ⁺ (22), 106 [PhCH ₂ NH] ⁺ (20), 91 [PhCH ₂] ⁺ (100), 77 [Ph] ⁺ (26), 65 (22), 51 (15), 39 (10) |
| 4p | 201 [M] ⁺ (35), 200 [M – H] ⁺ (8), 124 [M – Ph] ⁺ (8), 122 (7), 91 [PhCH ₂] ⁺ (100), 77 [Ph] ⁺ (9), 65 (15), 51 (8), 39 (7) |

| 1 | 2 |
|-----------|---|
| 4q | 228 [M] ⁺ (11), 210 (3), 195 (5), 181 (13), 190 (17), 168 (3), 152 (4), 105 (61), 91 [PhCH ₂] ⁺ (100), 77 [Ph] ⁺ (14), 65 (24), 51 (11), 39 (10) |
| 2r | 325 [M] ⁺ (10), 297 (25), 296 [M – Et] ⁺ (100), 281 (6), 266 (3), 234 (2), 207 (16), 205 (10), 176 (13), 163 (8), 148 (29), 146 (14), 135 (10), 115 (4), 105 (8), 91 [PhCH ₂] ⁺ (30), 87 (14), 73 (6), 59 (21) |
| 4r | 211 [M] ⁺ (40), 210 [M – H] ⁺ (8), 196 [M – Me] ⁺ (2), 134 [M – Ph] ⁺ (6), 120 [M – PhCH ₂] ⁺ (42), 103 (3), 91 [PhCH ₂] ⁺ (100), 77 [Ph] ⁺ (14), 65 (15), 51 (6), 39 (8) |
| 2s | 311 [M] ⁺ (15), 283 (26), 282 [M – Et] ⁺ (100), 254 (4), 194 (6), 177 (34), 149 (63), 121 (41), 120 (40), 115 (5), 105 [C ₆ H ₄ CH ₃] ⁺ (56), 87 (23), 77 [Ph] ⁺ (35), 59 (47) |
| 4s | 197 [M] ⁺ (26), 182 (2), 105 [C ₆ H ₄ CH ₃] ⁺ (100), 91 (4), 79 (10), 77 [Ph] ⁺ (26), 65 (7), 51 (8) |
| 2t | 327 [M] ⁺ (23), 299 (11), 298 [M – Et] ⁺ (100), 254 (2), 193 (19), 165 (29), 149 (4), 137 (13), 121 [M – SiEt ₃ – PhN] ⁺ (100), 120 (14), 104 (4), 87 (13), 78 (15), 77 [Ph] ⁺ (20), 59 (23) |
| 4t | 213 [M] ⁺ (15), 196 (2), 168 (2), 121 [M – PhNH] ⁺ (100), 91 (6), 78 (12), 77 [Ph] ⁺ (18), 65 (8), 51 (8) |
| 4u | 263/261 [M] ⁺ (40/41), 262/260 [M – H] ⁺ (15/9), 182 [M – Br] ⁺ (18), 171/169 [CH ₂ C ₆ H ₄ Br] ⁺ (98/100), 106 [PhNHCH ₂] ⁺ (20), 104 (12), 90 [M – Br – PhNH] ⁺ (54), 91 (46), 77 [Ph] ⁺ (41), 65 (15), 63 (21), 51 (24), 39 (15) |
| E | 181 [M] ⁺ (82), 180 [M – H] ⁺ (100), 104 [M – Ph] ⁺ (17), 77 [Ph] ⁺ (85), 63 (7), 51 (37), 39 (8) |
| F | 196 [M] ⁺ (52), 195 [M – H] ⁺ (63), 178 (3), 167 (2), 118 (3), 104 [PhNCH] ⁺ (4), 98 (5), 92 [M – PhNCH] ⁺ (9), 77 [Ph] ⁺ (29), 65 (9), 51 (13), 40 (9), 32 (100) |
| 2w | 395 [M] ⁺ (3), 280 [M – SiEt ₃] ⁺ (2), 242 [M – SiEt ₃ – 2F] ⁺ (100), 222 (7), 172 (2), 134 (5), 121 [CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂] ⁺ (56), 109 (3), 91 (9), 77 (23), 59 (9) |
| 4w | 281 [M] ⁺ (10), 242 (2), 145 [C ₆ H ₄ CF ₃] ⁺ (2), 121 [CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂] ⁺ (100), 106 (1), 91 (6), 78 (9), 77 (10), 63 (4), 51 (5), 39 (3) |

* A-C₄H₉OCH₂NHPh, B-H₃CC₄H₂OCH₂NHPh, C-H₃CC₄H₂SCH₂NHPh, D-PhCH₂NHPh, E-PhCHNPh, F-H₂NC₆H₄CHNPh

** Приведены сигналы характеристичных ионов.

Методом препаративной колоночной хроматографии удалось выделить почти все синтезированные амины структуры **4**, а также некоторые силилпроизводные структуры **2** и **3** (табл. 2). Сигналы протонов циклов всех полученных соединений находятся в характерной для них ароматической области спектров. Группировка SiEt₃ в спектрах ЯМР ¹H синтезированных силилильных соединений проявляется в виде двух групп сигналов протонов CH₂ (6H, k) и CH₃ (9H, m) в интервале δ 0.5–1.6 м. д.

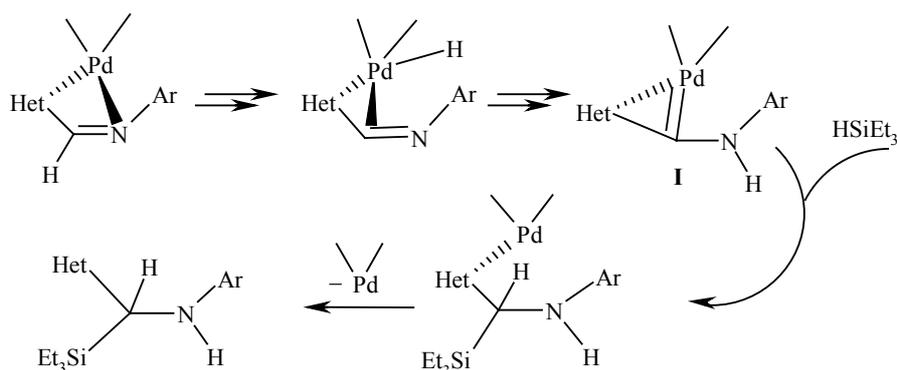
Гидросилилирование многих из исследованных субстратов (**1a–e**, **g–p**, **r–t**) протекает, в основном, с образованием целевых продуктов структуры **2–4**. В большинстве случаев были выделены соответствующие амины. Среди гетероциклических исходных соединений лишь имин **1f** не реагировал с триэтилсианом в изученных условиях. Почти все Br-производные подвергаются дебромированию с образованием соответствующих насыщенных соединений либо дебромимина (см. табл. 2, 3). Особенно это характерно для имина **1u**. Попытка силилирования последнего в присутствии комплекса RhCl(PPh₃)₃ не привела к положительным результатам. Продукты N-силилирования почти не образуются при гидросилилировании двух изученных нитросоединений **1q** и **1v**. Так, имин **1q**

реагирует с образованием, в основном, побочных неидентифицированных продуктов, а в реакции альдимины **1v** наблюдается восстановление его нитрогруппы до группы NH₂. Последний имин не реагирует с триэтилсиланом в присутствии RhCl(PPh₃)₃ (65 °С, 26 ч), а также с диметилфенилсиланом в присутствии [Pd(allyl)Cl]₂ и RhCl(PPh₃)₃ (65 °С, 13–14 ч). Поскольку нитро- и бромсодержащие ароматические имины **1q** и **1u** практически не давали целевых продуктов, гидросилилирование их аналогов **1x,y** мы не исследовали.

Среди всех изученных соединений лишь бромсодержащие гетероциклические имины превращаются в продукты С-силилирования **3c,d,j**, которые были успешно выделены методом колоночной хроматографии, что свидетельствует об их достаточной устойчивости. Продукты N-силилирования зарегистрированы в реакциях многих иминов: **1e,k,l,n,o,r-t,w**. Почти все они выделены хроматографически (за исключением продуктов **2n,r**, по-видимому, гидролизующихся в колонке до соответствующих аминов **4n,r**, которые и были получены, см. табл. 2).

Таким образом, необычное направление превращений с образованием С-силилированных продуктов наблюдается лишь в реакциях О- и S-гетероциклических иминов. При этом присутствие атома брома в *орто*-положении аза-части молекул реагирующих иминов способствует С-силилированию. Полученные данные согласуются с нашими предыдущими результатами [7, 8]. Вероятно, наличие гетероциклов в молекулах реагирующих иминов обеспечивает появление промежуточных карбеновых структур (типа I, схема 3), возникающих при комплексообразовании субстратов с катализатором (аналогично механизму, предложенному в [15]), и ведущих к С-силилированию. Дополнительно, объемный атом брома в *орто*-положении к атому углерода ароматического кольца, связанному с атомом азота реагирующей иминной группы N=CH, стерически препятствует N-силилированию (как и группа CF₃ в исследовании [7]).

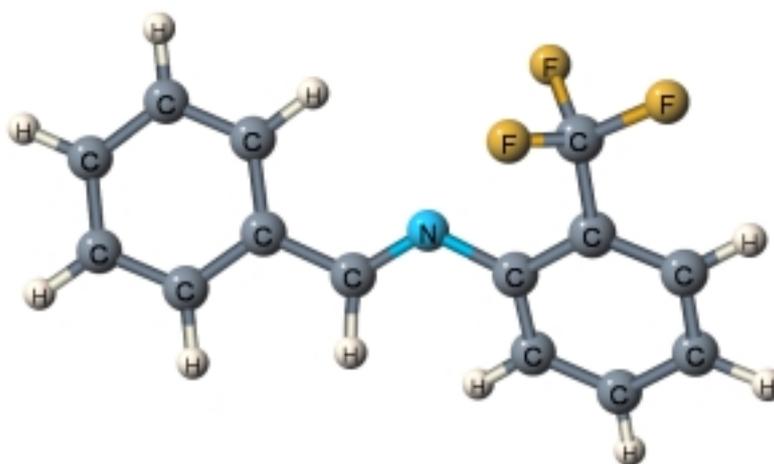
Схема 3



a



b



Оптимизированные структуры молекул иминов **1m** (*a*) и **1n** (*b*), полученные квантово-химическим методом AM1

Для определения влияния функциональных групп на свойства молекул квантово-химическим методом AM1 [16] были рассчитаны структура и электронные характеристики альдиминов **1m–r**, содержащих различные заместители в *орто*-положении аза-части молекул (табл. 4 и рисунок).

Сопоставляя полученные данные, можно отметить, что наибольшие различия во всех значениях параметров (табл. 4), как и следовало ожидать, характерны для молекул **1q,r**, содержащих наиболее электроотрицательную группу NO₂ и две донорные группы CH₃, соответственно. Однако, молекулы, включающие заместители CF₃ и Br, которые оказывают особое влияние на гидросилилирование, характеризуются средними значениями всех рассчитанных электронных параметров. Следовательно можно полагать,

Характеристики соединений, полученные квантово-химическим методом AM1

| Соединение | q_N | q_C | НОМО, эВ | LUMO, эВ |
|------------|--------|--------|----------|----------|
| 1m | -0.148 | -0.001 | -8.91 | -0.28 |
| 1n | -0.163 | -0.020 | -9.27 | -0.85 |
| 1o | -0.158 | -0.019 | -9.09 | -0.42 |
| 1p | -0.157 | -0.004 | -8.95 | -0.61 |
| 1q | -0.194 | -0.064 | -9.51 | -0.91 |
| 1r | -0.145 | -0.004 | -8.84 | -0.26 |

что не электронные, а стерические факторы играют основную роль в изучаемой реакции. Действительно, как видно из приведенных на рисунке структур молекул **1m** и **1n**, группа CF_3 создает стерические трудности для присоединения реагента к атому азота иминной группировки, в то время как метильный заместитель не препятствует такой реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР 1H снимали на спектрометрах Varian Mercury-200 (200 МГц) и Bruker WH-90/DS (90 МГц) для растворов в $CDCl_3$, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры получали на хромато-масс-спектрометре HP 6890 GC/MS, оборудованном капиллярной колонкой HP-5 MS (30.0 м \times 250 мкм \times 0.25 мкм), при программировании температуры от 70 до 260 $^{\circ}C$ (10 $^{\circ}C$ /мин). Бензол перед использованием перегоняли над CaH_2 . В работе использованы альдегиды, амины, гидросиланы и Pd-комплекс, полученные от фирм Acros, Aldrich и Fluka. В работе применяли молекулярные сита 4A (VEB Laborchemie Apolda).

Общая методика синтеза альдиминов. В круглодонную колбу с обратным холодильником помещают 10 мл сухого бензола и по 5 ммоль исходных альдегида и амина, затем 5 г свежепрокаленных молекулярных сит и проводят реакцию при комнатной температуре или нагревают на водяной бане при 80 $^{\circ}C$ 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 $^{\circ}C$ /15 мм рт. ст.) и удаляют незначительные остатки исходных веществ в вакууме (45–50 $^{\circ}C$ /0.1 мм рт. 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 .

Общая методика гидросилилирования. Реакционную пробирку Пирсе 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 $^{\circ}C$ и добавляют шприцем 0.6 ммоль гидросилана. Реакцию проводят при 65 $^{\circ}C$, периодически отбирая пробы и анализируя их методами ТСХ и ГЖХ–МС. По окончании силилирования реакционную смесь упаривают при пониженном давлении (30 $^{\circ}C$ /15 мм рт. ст.) и регистрируют спектры ЯМР 1H . Далее разделяют смесь методом жидкостной хроматографии на колонке с силикагелем (Kieselgel 60, 0.063–0.200 меш, Merck), используя различные элюенты. Все полученные продукты представляют собой маслообразные вещества желтого цвета.

Квантово-химические расчеты. Все расчеты были выполнены полуэмпирическим методом AM1 [16], включенным в пакет программ MOPAC 6 [17]. Расчет равновесных геометрических структур молекул был проведен с полной оптимизацией параметров с учетом критерия повышенной точности PRECISE [18]. Анализ полученных частот

колебаний молекул показал, что все оптимизированные структуры являются точками минимума на поверхности потенциальной энергии системы. Компьютерный дизайн был осуществлен с помощью программы JMol [19].

N-(2-Фурилметилен)-2-метиланилин (1a). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 186 [M + H]⁺ (9), 185 [M]⁺ (69), 184 [M – H]⁺ (29), 168 (14), 157 (14), 156 [M – HCO]⁺ (100), 154 (16), 130 (53), 129 (24), 128 (26), 117 (20), 91 [C₆H₄CH₃]⁺ (35), 90 (9), 89 (20), 77 (18), 65 (54), 63 (24), 52 (29), 51 (45), 50 (21), 39 (53). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.33 (3H, с, CH₃), 6.3–7.8 (7H, м, Ar, Fur), 8.13 (1H, с, CH=N).

N-(5-Метил-2-фурилметилен)-2-метиланилин (1b). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 200 [M + H]⁺ (10), 199 [M]⁺ (68), 198 [M – H]⁺ (22), 184 [M – Me]⁺ (25), 170 (8), 157 (14), 156 [M – MeCO]⁺ (100), 154 (14), 130 (21), 129 (24), 128 (20), 117 (30), 91 [C₆H₄CH₃]⁺ (32), 90 (8), 89 (15), 79 (13), 77 [Ph]⁺ (12), 65 (52), 63 (17), 53 (19), 52 (16), 51 (34), 50 (14), 43 (30), 39 (32). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.27 (3H, с, CH₃), 2.33 (3H, с, CH₃), 6.0–7.3 (6H, м, Ar, Fur), 7.98 (1H, с, CH=N).

N-(2-Фурилметилен)-2-броманилин (1c). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 251/249 [M]⁺ (96/100), 250/248 [M – H]⁺ (57/45), 222 [M – HCO]⁺ (4), 195 (5), 184/182 (5/6), 171 (11), 170 [M – Br]⁺ (91), 157/155 [C₆H₄Br]⁺ (38/39), 142 (29), 141 (15), 140 (16), 115 (78), 102 (9), 89 (18), 77 (26), 76 (55), 75 (59), 74 (23), 64 (21), 63 (32), 52 (42), 51 (69), 50 (71), 39 (77). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 6.4–7.8 (7H, м, Ar, Fur), 8.09 (1H, с, CH=N).

N-(5-Метил-2-фурилметилен)-2-броманилин (1d). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 265/263 [M]⁺ (99/100), 264/262 [M – H]⁺ (48/32), 222 [M – MeCO]⁺ (7), 195 (3), 184 [M – Br]⁺ (92), 169 (14), 157/155 [C₆H₄Br]⁺ (29/34), 141 (9), 140 (8), 129 (12), 128 (15), 114 (6), 79 (14), 77 (14), 76 (24), 75 (25), 74 (8), 64 (7), 63 (9), 53 (21), 52 (12), 51 (25), 50 (23), 43 (19), 39 (14). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.38 (3H, с, CH₃), 6.0–7.7 (6H, м, Ar, Fur), 7.98 (1H, с, CH=N).

N-(2-Фурилметилен)-2,6-диметиланилин (1e). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 200 [M + H]⁺ (10), 199 [M]⁺ (71), 198 [M – H]⁺ (33), 183 [M – Me]⁺ (12), 171 (14), 170 [M – HCO]⁺ (100), 168 (15), 156 (14), 155 (14), 154 (21), 144 (43), 143 (16), 142 (13), 130 (25), 129 (8), 128 (16), 117 (11), 115 (13), 103 (19), 91 (14), 89 (9), 79 (19), 78 (19), 77 (55), 65 (19), 63 (17), 52 (33), 51 (46), 50 (18), 39 (54). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.09 (6H, с, CH₃), 6.4–7.6 (6H, м, Ar, Fur), 7.91 (1H, с, CH=N).

N-(5-Метил-2-фурилметилен)-2,6-диметиланилин (1f). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 214 [M + H]⁺ (10), 213 [M]⁺ (77), 212 [M – H]⁺ (22), 198 [M – Me]⁺ (8), 183 (6), 170 [M – MeCO]⁺ (100), 168 (9), 155 (14), 154 (15), 144 (15), 143 (9), 142 (7), 130 (14), 128 (8), 117 (7), 115 (7), 103 (13), 91 (10), 79 (24), 78 (13), 77 (36), 65 (15), 53 (14), 51 (29), 50 (18), 43 (28), 39 (26). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.11 (6H, с, CH₃), 2.38 (3H, с, CH₃), 6.0–7.3 (6H, м, Ar, Fur), 7.82 (1H, с, CH=N).

N-(2-Тиенилметилен)-2-метиланилин (1g). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 202 [M + H]⁺ (15), 201 [M]⁺ (100), 200 [M – H]⁺ (64), 186 [M – Me]⁺ (12), 169 (11), 168 [M – HS]⁺ (78), 167 (41), 156 [M – HCS]⁺ (12), 154 (6), 129 (7), 118 [M – Th]⁺ (22), 117 [M – H – Th]⁺ (28), 110 (6), 91 [C₆H₄CH₃]⁺ (42), 90 (9), 89 (14), 77 (9), 70 (10), 65 (51), 63 (18), 58 (8), 52 (9), 51 (20), 50 (10), 45 (19), 39 (41). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.29 (3H, с, CH₃), 6.8–7.6 (7H, м, Ar, Th), 8.38 (1H, с, CH=N).

N-(5-Метил-2-тиенилметилен)-2-метиланилин (1h). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 216 [M + H]⁺ (5), 215 [M]⁺ (100), 214 [M – H]⁺ (33), 200 [M – Me]⁺ (28), 199 (22), 183 (11), 182 [M – HS]⁺ (68), 181 (16), 180 (17), 167 (51), 156 [M – MeCS]⁺ (15), 154 (11), 129 (8), 118 (19), 117 [M – H – MeTh]⁺ (43), 109 (8), 97 [MeTh]⁺ (29), 91 [C₆H₄CH₃]⁺ (52), 90 (13), 89 (21), 77 (15), 69 (9), 65 (65), 63 (24), 59 (12), 53 (20), 52 (13), 51 (37), 50 (17), 45 (24), 39 (48). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.27 (3H, с, CH₃), 2.47 (3H, с, CH₃), 6.6–7.3 (6H, м, Ar, Th), 8.29 (1H, с, CH=N).

N-(2-Тиенилметилен)-2-броманилин (1i). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 267/265 [M]⁺ (76/78), 266/264 [M – H]⁺ (57/45), 187 (14), 186 [M – Br]⁺ (100), 157/155 [C₆H₄Br]⁺ (38/39), 140 (7), 115 (16), 93 (15), 84 (13), 77 (14), 76 (32), 75 (35), 74 (10), 63 (14), 52 (7), 51 (99), 50 (30), 45 (25), 39 (32). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 6.8–7.7 (7H, м, Ar, Th), 8.39 (1H, с, CH=N).

N-(5-Метил-2-тиенилметилен)-2-броманилин (1j). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 281/279 [M]⁺ (62/63), 280/278 [M – H]⁺ (51/43), 201 (14), 200 [M – Br]⁺ (100), 157/155 [C₆H₄Br]⁺ (23/24), 140 (3), 122 (12), 97 (29), 95 (12), 77 (19), 76 (33), 75 (33), 74 (11), 63 (14), 53 (15), 51 (24), 50 (29), 45 (25), 39 (21). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.51 (3H, с, CH₃), 6.6–7.7 (6H, м, Ar, Th), 8.29 (1H, с, CH=N).

N-(2-Тиенилметилен)-2,6-диметиланилин (1k). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 216 [M + H]⁺ (18), 215 [M]⁺ (100), 214 [M – H]⁺ (59), 199 [M – H – Me]⁺ (12), 182 [M – HS]⁺ (55), 181 (16), 170 [M – HCS]⁺ (13), 167 [M – HS – Me]⁺ (39), 132 (24), 131 (24), 130 (32), 117 (13), 110 (5), 103 (22), 91 (13), 79 (23), 78 (19), 77 (60), 70 (6), 65 (18), 63 (19), 58 (9), 53 (13), 52 (15), 51 (30), 50 (12), 45 (25), 39 (36). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.04 (6H, с, CH₃), 6.8–7.6 (6H, м, Ar, Th), 8.20 (1H, с, CH=N).

N-(5-Метил-2-тиенилметилен)-2,6-диметиланилин (1l). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 230 [M + H]⁺ (18), 229 [M]⁺ (100), 214 (17), 213 [M – H – Me]⁺ (23), 196 [M – HS]⁺ (51), 181 (37), 170 [M – MeCS]⁺ (16), 132 (16), 131 (25), 130 (27), 117 (9), 105 (8), 103 (16), 97 (18), 79 (18), 78 (12), 77 (44), 65 (15), 63 (10), 53 (16), 52 (7), 51 (18), 50 (6), 45 (13), 39 (26). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.04 (6H, с, CH₃), 2.44 (3H, с, CH₃), 6.6–7.2 (5H, м, Ar, Th), 8.09 (1H, с, CH=N).

N-(Бензилиден)-2-метиланилин (1m). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 196 [M + H]⁺ (10), 195 [M]⁺ (73), 194 [M – H]⁺ (66), 180 (4), 167 (6), 152 (5), 119 (9), 118 [M – Ph]⁺ (100), 117 (24), 91 [C₆H₄CH₃]⁺ (47), 90 (10), 89 (23), 77 [Ph]⁺ (13), 65 (44), 63 (19), 51 (24), 50 (11). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.31 (3H, с, CH₃), 6.7–8.0 (9H, м, Ar), 8.33 (1H, с, CH=N).

N-(Бензилиден)-2-трифторметиланилин (1n). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 250 [M + H]⁺ (11), 249 [M]⁺ (79), 248 [M – H]⁺ (100), 230 [M – F]⁺ (6), 208 (4), 180 (5), 172 (10), 152 (6), 145 [PhCF₃ – H]⁺ (53), 125 (11), 95 (16), 89 (7), 76 (14), 77 [Ph]⁺ (16), 63 (9), 51 (18), 50 (11). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 6.9–8.0 (9H, м, Ar), 8.33 (1H, с, CH=N).

N-(Бензилиден)-2-броманилин (1o). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 261/259 [M]⁺ (96/100), 260/258 [M – H]⁺ (96/87), 180 [M – Br]⁺ (60), 157/155 [C₆H₄Br]⁺ (41/42), 152 (24), 102 (9), 90 (25), 89 (32), 76 (26), 77 [Ph]⁺ (51), 76 (66), 75 (32), 74 (17), 64 (13), 63 (34), 52 (12), 51 (55) 50 (50). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 6.8–8.0 (9H, м, Ar), 8.31 (1H, с, CH=N).

N-(Бензилиден)-2-фторанилин (1p). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 200 [M + H]⁺ (11), 199 [M]⁺ (84), 198 [M – H]⁺ (100), 122 [M – Ph]⁺ (12), 95 (15), 78 (8), 77 [Ph]⁺ (16), 74 (13), 51 (8). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 7.0–8.0 (9H, м, Ar), 8.49 (1H, с, CH=N).

N-(Бензилиден)-2-нитроанилин (1q). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 226 [M]⁺ (13), 178 (7), 152 (12), 105 [PhCHNH]⁺ (100), 89 (10), 78 (5), 77 [Ph]⁺ (32), 76 (12), 63 (11), 51 (14). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 6.9–8.1 (9H, м, Ar), 8.38 (1H, с, CH=N).

N-(Бензилиден)-2,6-диметиланилин (1r). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 210 [M + H]⁺ (13), 209 [M]⁺ (82), 208 [M – H]⁺ (33), 193 [M – H – Me]⁺ (23), 165 (6), 132 [M – Ph]⁺ (100), 131 (14), 130 (15), 117 (21), 103 (18), 91 (9), 89 (15), 79 (17), 78 (13), 77 [Ph]⁺ (39), 65 (10), 63 (12), 51 (19), 39 (15). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.09 (6H, с, CH₃), 6.9–8.0 (6H, м, Ar), 8.18 (1H, с, CH=N).

N-(4-Метилбензилиден)анилин (1s). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 196 [M + H]⁺ (11), 195 [M]⁺ (81), 194 [M – H]⁺ (100), 180 (5), 165 (3), 152 (3), 104 (7), 91 [C₆H₄CH₃]⁺ (15), 77 [Ph]⁺ (13), 65 (9), 51 (25). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.36 (3H, с, CH₃), 6.9–7.9 (9H, м, Ar), 8.39 (1H, с, CH=N).

N-(4-Метоксибензилиден)анилин (1t). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 212 [M + H]⁺ (13), 211 [M]⁺ (88), 210 [M – H]⁺ (100), 196 (6), 167 (22), 104 (6), 91 (5), 77 [Ph]⁺ (69), 65 (13), 51 (38), 39 (12). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 3.76 (3H, с, OCH₃), 6.9–8.0 (9H, м, Ar), 8.36 (1H, с, CH=N).

N-(4-Бромбензилиден)анилин (1u). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 261/259 [M]⁺ (50/54), 260/258 [M – H]⁺ (49/44), 179 [M – Br]⁺ (13), 152 (8), 104 [PhNCH]⁺ (19), 89 (11), 78 (9), 77 [Ph]⁺ (100), 76 (20), 63 (14), 51 (47), 50 (24), 39 (13). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 7.1–7.9 (9H, м, Ar), 8.40 (1H, с, CH=N).

N-(4-Нитробензилиден)анилин (1v). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 227 [M + H]⁺ (14), 226 [M]⁺ (100), 225 [M – H]⁺ (45), 179 (53), 167 (11), 152 (18), 104 [PhNCH]⁺ (30), 89 (3), 78 (9), 77 [Ph]⁺ (96), 76 (16), 63 (13), 51 (45), 50 (20). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 7.1–8.4 (9H, м, Ar), 8.51 (1H, с, CH=N).

N-(4-Метоксибензилиден)-2-трифторметиланилин (1w). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 280 [M + H]⁺ (13), 279 [M]⁺ (85), 278 [M – H]⁺ (100), 260 [M – F]⁺ (5), 235 (11), 145 [PhCF₃ – H]⁺ (34), 134 (5), 125 (8), 108 (5), 95 (10), 77 (13), 65 (11), 51 (10), 39 (5). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 3.87 (3H, с, OCH₃), 6.9–8.0 (8H, м, Ar), 8.28 (1H, с, CH=N).

N-(4-Бромбензилиден)-2-трифторметиланилин (1x). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 329/327 [M]⁺ (79/85), 328/326 [M – H]⁺ (89/78), 308 [M – F]⁺ (5), 247 [M – Br]⁺ (5), 227 (6), 201 (5), 179 (13), 172 (19), 145 [PhCF₃ – H]⁺ (34), 125 (20), 102 (15), 95 (30), 89 (13), 77 (18), 76 (28), 75 (44), 63 (18), 51 (20), 50 (31), 39 (10). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 7.0–7.9 (8H, м, Ar), 8.32 (1H, с, CH=N).

N-(4-Бромбензилиден)-2-нитроанилин (1y). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 306/304 $[M]^+$ (10/10), 259 $[M - NO_2]^+$ (2), 208 (7), 185/183 $[BrC_6H_4CHNH]^+$ (96/100), 178 (17), 167 (5), 157/155 $[C_6H_4Br]^+$ (15/16), 102 (10), 89 (26), 77 (23), 76 (30), 75 (19), 63 (31), 51 (26) 50 (30), 39 (20). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 7.0–8.1 (8H, м, Ar), 8.33 (1H, с, CH=N).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Comprehensive Handbook of Hydrosilylation*, В. Marciniac (Ed.), Pergamon, Oxford, 1992.
2. В. Б. Пухнарович, Э. Лукевиц, Л. И. Копылова, М. Г. Воронков, *Перспективы гидросилирования*, Инст. орган. синтеза ЛатвАН, Рига, 1992.
3. К. А. Horn, *Chem. Rev.*, **95**, 1317 (1995).
4. J.-F. Carpentier, V. Bette, *Current Org. Chem.*, **6**, 913 (2002).
5. И. Иовель, Л. Голомба, Ю. Попелис, Э. Лукевиц, *ХГС*, 51 (2002).
6. V. V. Zuev, O. P. Kovaleva, N. K. Skvortsov, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **179**, 83 (2004).
7. И. Иовель, Л. Голомба, Ю. Попелис, С. Гринберга, Э. Лукевиц, *ХГС*, 52 (2003).
8. E. Lukevics, I. Jovel, L. Golomba, in *Abstracts of XVth FEChem Conference on Organometallic Chemistry*, Zurich, Switzerland, 2003, PO104.
9. И. Иовель, Л. Голомба, Ю. Попелис, А. Гаухман, Э. Лукевиц, *ХГС*, 324 (2000).
10. И. Иовель, Л. Голомба, С. Беляков, Э. Лукевиц, *ХГС*, 778 (2000).
11. И. Иовель, Л. Голомба, Ю. Попелис, С. Гринберга, Э. Лукевиц, *ХГС*, 890 (2000).
12. I. Jovel, L. Golomba, S. Belyakov, A. Kemme, E. Lukevics, *Appl. Organometal. Chem.*, **15**, 733 (2001).
13. И. Иовель, Л. Голомба, Ю. Попелис, С. Гринберга, С. Беляков, Э. Лукевиц, *ХГС*, 1375 (2002).
14. И. Иовель, Л. Голомба, С. Беляков, Ю. Попелис, А. Гаухман, Э. Лукевиц, *ХГС*, 361 (2003).
15. Ch. M. Standfest-Hauser, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, *Organometallics*, **21**, 4891 (2002).
16. M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).
17. J. J. P. Stewart, *МОРАС, version 6.0, Quantum Chemical Program Exchange (QCPE), Program No. 455*, Bloomington, IN, 1984.
18. J. J. P. Stewart, *МОРАС, version 6.0, Manual Program No. 455*, Bloomington, IN, 1984.
19. Jmol: <http://www.chem.columbia.edu/~gezelter>.

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

Поступило в редакцию 16.02.2004