

Э. Лукевиц, П. Арсенян

**НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ГЕРМАНЫ И СТАННАНЫ В СИНТЕЗЕ  
АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ МЕТОДОМ  
[2+3]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ\***

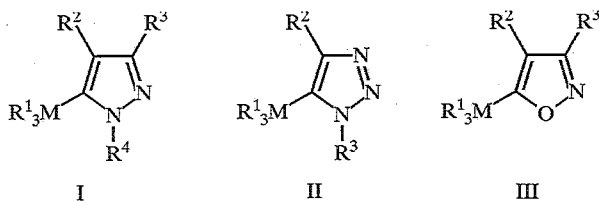
(ОБЗОР)

Обобщены литературные данные и результаты собственных исследований по методам синтеза и химическим превращениям продуктов присоединения 1,3-диполей к непредельным германам и станнанами.

Алкенилгерманы и -станнаны представляют интерес как модельные вещества для изучения влияния элементорганического заместителя на реакционную способность непредельной связи и как ценные синтоны в органическом синтезе. Вследствие (*p-d*) $\pi$ -взаимодействия винилгерманы отличаются от углеродных аналогов в реакциях нуклеофильного и электрофильного присоединения. Аллилгерманы в свою очередь являются более нуклеофильными, чем винилгерманы и соответствующие углеродные аналоги.

Лишь удаление кратной связи от гермильного заместителя на два и более углеродных атома приводит к сравнимой с соответствующими алкенами реакционной способности. Отметим, что непредельные германы и станнаны являются ценными и перспективными полупродуктами в органическом синтезе.

Присоединение 1,3-диполей к непредельным силанам является весьма удобным методом синтеза азотсодержащих гетероциклов, что достаточно хорошо изучено и отображено в нескольких обзорах [1, 2]. Однако в германий- и оловоорганической химии аналогичных исследований мало и они не систематизированы. Метод [2+3]-диполярного циклоприсоединения использовался в синтезе элементозамещенных пиразолов (I), триазолов (II) и изоксазолов (III).



В представленном обзоре рассматриваются методы получения и химические свойства соединений I—III.

**1. МЕТОДЫ СИНТЕЗА**

**1.1. Циклоприсоединение диазопроизводных**

Общим методом синтеза пиразоловых производных германия и олова является реакция диазосоединений с гермил(станнил)ацетиленами. Гермил(станнил)ацетилен вступает в реакции циклоприсоединения с диазо-

\* Посвящается проф. А. Катрицкому в связи с его 70-летием

метаном в абс. эфире [3—5]. Диазометан присоединяется к гермил- и станилацетиленам с образованием пиразолов, содержащих гермильную или станильную группу в положении 3 гетероцикла, что свидетельствует о большей электрофильности  $\beta$ -углеродного атома тройной связи в момент реакции по сравнению с  $\alpha$ -атомом. Терминальный атом азота диазометана присоединяется к наиболее замещенному атому углерода тройной связи (табл. 1).

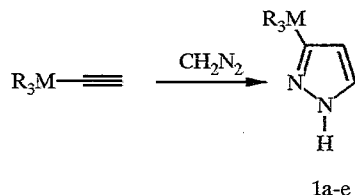


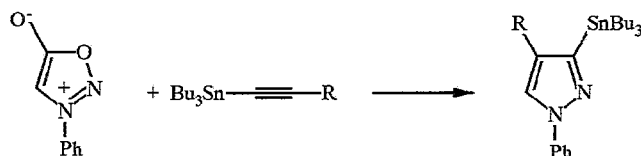
Таблица 1

Циклоприсоединение диазометана к гермил(станил)ацетиленам

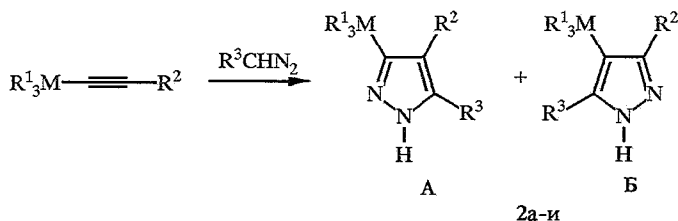
Соединение	M	R	Время реакции, ч	Температура, °C	Выход, %
1a	Ge	Me	4	30	100
1б	Ge	Ph	6	95	100
1в	Sn	Me	4	20	71
1г	Sn	Pr	6	34	68
1д	Sn	Ph	6	80	100
1е	Pb	Ph	6	75	65

Как видно из табл. 1, реакционная способность ацетиленов при взаимодействии с диазометаном понижается в ряду: Ge > Sn > Pb.

Реакция [2+3]-циклоприсоединения бетаина 3-фенил-1,2,3-оксадиазол-5-ония (3-фенилсиднона) [6] к этинилтрибутилстаннану и бистрибутилстанилацетилену протекает при кипячении в ксилоле с высоким выходом 3-трибутилстанил-1-фенилпиразола (85%) и 3,4-бис(трибутилстанил)пиразола (100%) соответственно [7]. Альтернативный метод синтеза станилпиразолов металлизированием пиразолов бутиллитием с последующим станилированием триалкилхлорстаннанами менее удобен из-за сравнительно низкого выхода продуктов [8].



$\beta$ -Замещенные этинилгерманы и -станнаны вступают в реакции [2+3]-циклоприсоединения с диазосоединениями с образованием, в основном, смеси региоизомеров [9—11]. Во избежание элиминирования азота реакцию проводили в абс. эфире в темноте при комнатной температуре. При этом взаимодействие с диазометаном протекало в более мягких условиях (одну неделю при  $-70^\circ\text{C}$ , другую — при  $0^\circ\text{C}$ ). Диазометан и диазоуксусный эфир присоединяются количественно, а в случае диазоацетона выход составил 51%. Во всех случаях реакция протекает нерегиселективно с образованием смеси изомеров.

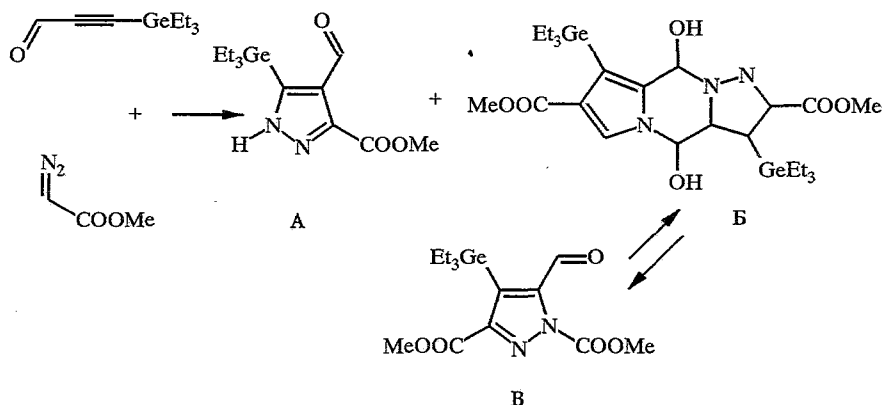


Т а б л и ц а 2

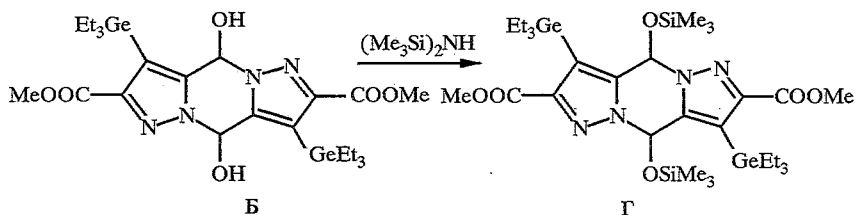
Циклоприсоединение диазосоединений к  $\beta$ -замещенным этинилгерманам (станнанам)

Соединение	M	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Выход, %	
					A	B
2а	Ge	Me	OEt	H	95	-
2б	Ge	Et	OMe	H	94	-
2в	Ge	Et	COMe	H	50	49
2г	Ge	Et	COMe	COOMe	18	73
2д	Ge	Et	COMe	MeCO	31	20
2е	Sn	Me	OEt	H	91	-
2ж	Sn	Ph	Ph	H	20	-
2з	Sn	Ph	Ph <sub>3</sub> Sn	H	30	30
2и	Sn	Ph	COOMe	H	80	20

1,3-Дипольное циклоприсоединение диазоэтана по тройной связи этинилгерманов и -станнанов (2а,б,е,ж) протекает региоселективно с образованием изомера А. Взаимодействие с диазоуксусным эфиром и диазоацетоном приводит к смеси изомерных пиразолов А и Б, соотношение которых зависит от строения 1,3-диполя. Необычно протекает реакция 1-триэтилгермил-1-пропин-3-оля с метиловым эфиром диазоуксусной кислоты в среде эфира при комнатной температуре [12, 13]. В этих условиях наряду с формилпиразолом А в равном соотношении образуется также циклический полуаминаль Б. Последний в растворах находится в равновесии с пиразолом В, изомерным продукту А.

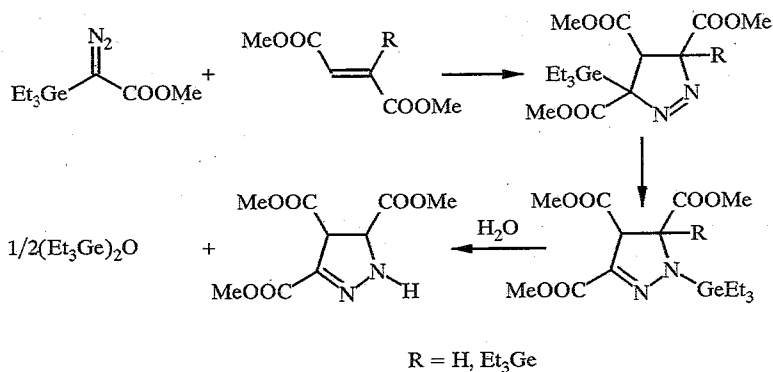


При действии избытка гексаметилдисилазана в ТГФ димер Б количественно превращается в бистриметилсилиловый эфир Г.



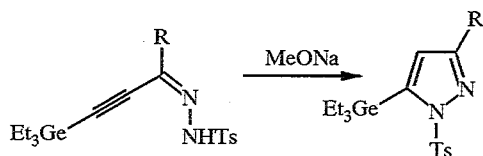
Металлированные пиразоляльдегиды, имеющие по соседству с углеродным атомом цикла, связанным с альдегидной группой, незамещенный атом азота, в твердом состоянии существуют в виде димера Б. В растворах процесс димеризации обратим и положение равновесия зависит от характера растворителя и температуры. Полярные растворители (метанол, ДМСО, ГМФТА) связывают реакционные центры С=О или NH, что обуславливает смещение равновесия в сторону формилпиразола.

[2+3]-Диполярное циклоприсоединение метилового эфира триэтилгермильдиазоуксусной кислоты к диметилловым эфирам фумаровой и 1-триэтилгермил-1,2-этилендикарбоновой кислот приводит к Δ<sub>1</sub>-пиразолинам [14]. Моногермилированный аддукт в результате 1,3-миграции триэтилгермильной группы изомеризуется в Δ<sub>2</sub>-пиразолин, который легко гидролизуется в связи Ge-N с образованием гексаэтилдигермоксана и 3,4,5-триметоксикарбонил-2-пиразолина (78%).



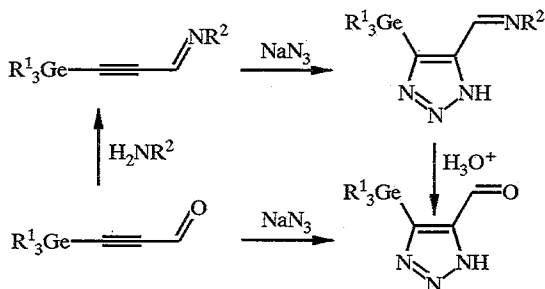
Напротив, дигермилированный аддукт в сопоставимых условиях не гидролизуется и, по данным ИК спектров, не имеет связи N—H ни до, ни после обработки водой. Вероятно, пиразолин менее лабилен, и превращение не происходит. Отметим, что эфир представляет собой смесь изомеров и, следовательно, аддукты также являются смесью изомерных Δ<sub>1</sub>-пиразолинов.

Как известно, один из методов синтеза diaзосоединений основан на реакции тозилгидразонов кетонов (в том числе кремнийорганических) с алкоголятами щелочных металлов [15]. Однако тозилгидразоны гермилацетиленовых карбонильных соединений в присутствии этанолята натрия в пиридине при 50...60 °С циклизуются в соответствующие тозилпиразолы с выходом 40...55 %.

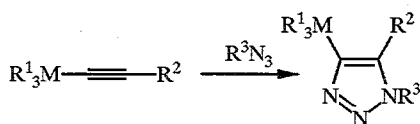


## 1.2. Циклоприсоединение азидов

В зависимости от направления реакции — по двойной или тройной связи в гермилальдимидах — присоединение 1,3-диполярных реагентов предполагает образование различных по строению гетероциклов, содержащих способные к химическим трансформациям активные триорганогермилные, этинильные и азометиновые фрагменты [16]. На примере взаимодействия альдиминов с азидом натрия было установлено, что после обработки реакционной смеси подкисленной водой образуются только 4-триалкилгермил-1,2,3-триазол-5-карбальдегиды, что предполагает первоначальное присоединение азидов по тройной связи, деметаллирование соответствующих натриевых солей и гидролиз азометиновой группировки. Возможное расщепление связи Ge—C<sub>sp</sub> в реакциях германийсодержащих альдиминов с азидом натрия не происходит.



Так же хемо- и региоспецифично, но уже в значительно более жестких условиях германийсодержащие альдимины [17], аминоэтинилгерманы и -станнаны [18] присоединяют фенил-, *n*-метокси-, *n*-нитрофенил- и сульфоазиды, образуя соответствующие 1,2,3-триазолы. Направление присоединения к триалкилгермил-1-аза-1-бутен-3-инам не зависит от строения заместителей у атома германия и азотальдимина и азидов. Четко прослеживается повышение реакционной способности азидов с ростом их нуклеофильности в ряду R<sup>3</sup>: Na > Ac [19] > H [20] > фосфорил [21] > 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> > Ph > 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> [21] > алкил [19] и некоторое снижение активности в зависимости от электронодонорных свойств заместителей у тройной связи в ряду Me<sub>3</sub>Ge > Me<sub>3</sub>Sn > Me<sub>3</sub>C.



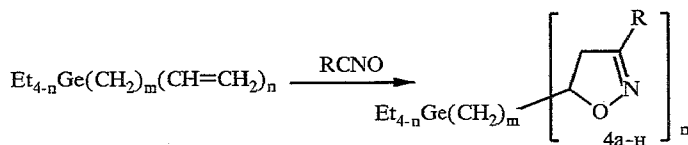
3а-л

Присоединение азидов к этинилгерманам и -станнанам

Соединение	M	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Время реакции, ч	Температура, °С	Выход, %
3а	Ge	Me	CHO	H	24	20	81
3б	Ge	Et	CHO	H	60	20	74
3в	Ge	Me	CHO	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	20	110	46
3г	Ge	Me	CHO	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	30	110	42
3д	Ge	Et	CHO	Ph	20	110	46
3е	Ge	Et	CHO	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	18	110	49
3ж	Ge	Et	CHO	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	26	110	38
3и	Ge	Et	Et <sub>2</sub> N	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	24	60	18
3к	Ge	Et	MePhN	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	120	60	71
3л	Ge	Et	Ph <sub>2</sub> N	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	120	60	53
3м	Ge	Ph	Et <sub>2</sub> N	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	24	20	73
3н	Ge	Ph	MePhN	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	48	20	74
3о	Ge	Ph	Ph <sub>2</sub> N	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	96	60	47
3п	Sn	Me	Et <sub>2</sub> N	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	5	60	73
3р	Sn	Ph	Et <sub>2</sub> N	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1	20	39
3с	Sn	Ph	MePhN	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	24	20	55
3т	Sn	Ph	Ph <sub>2</sub> N	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	48	20	44
3у	Ge	Ph	Et <sub>2</sub> N	4-Me <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	24	20	75
3ф	Ge	Ph	Et <sub>2</sub> N	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.1	20	71
3х	Ge	Ph	Et <sub>2</sub> N	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.1	20	74
3ц	Ge	Ph	Et <sub>2</sub> N	Me	0.1	20	67
3ч	Ge	Ph	MePhN	4-Me <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	48	20	61
3ш	Sn	Ph	Et <sub>2</sub> N	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.1	20	47
3щ	Sn	Ph	Et <sub>2</sub> N	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.1	20	48
3э	Sn	Ph	MePhN	4-Me <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	24	20	75
3ю	Sn	Ph	MePhN	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	24	20	83
3я	Sn	Ph	MePhN	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	48	20	76

## 1.3. Циклоприсоединение окисей нитрилов

Реакции [2+3]-дипольного циклоприсоединения окисей нитрилов к винилтризамещенным силанам протекают региоселективно с образованием 5-кремнийзамещенных изоксазолинов-2 [22—25]. Исключением является присоединение к триэтоксивинилсилану и винилсилатрану, когда наряду с 5-изомером образуется 4-кремнийзамещенный изоксазолин [26]. Винил- и аллилтриэтилгерман, диэтилдвинилгерман активно вступают в реакции циклоприсоединения с окисями нитрилов, региоспецифично образуя соответствующие 5-гермилзамещенные изоксазолины-2 с хорошими выходами (42...73 %) [27—30]:



Окиси нитрилов были получены с использованием метода генерирования: 1) из первичных нитроалканов в присутствии фенилизоцианата и каталитического количества триэтиламина; 2) из хлорангидридов гидроксисиланов в присутствии оснований как акцепторов галогенводорода.

Для получения 3-метил-5-гермилзамещенных изоксазолинов использовался первый метод. Реакцию проводили в бензоле, прикапывая нитроэтан с каталитическим количеством триэтиламина к смеси алкенилгермана и двойного эквивалента фенилизоцианата. О начале реакции свидетельствует начало выделения CO<sub>2</sub> и выпадения в осадок дифенилмочевины. Лимитирующей стадией является присоединение окиси нитрила к гермилалкену, потому очень важно медленно прикапывать нитроэтан, чтобы предотвратить реакцию димеризации, в результате которой образуется фуруксан.

Единственное неудобство второго метода — хлорирование альдоксимов. Хлорирование бензальдоксимов часто сопровождается побочной реакцией — хлорированием ароматического кольца, но при использовании N-хлорсукцинимиды и проведении реакции в диметилформамиде образование побочных продуктов не происходит. Реакцию проводят в абс. эфире, добавляя растворы хлорангидридов бензгидроксамовых кислот к смеси алкенилгермана и эквивалентного количества триэтиламина. О начале реакции свидетельствует выпадение белого осадка триэтиламина солянокислого.

В случае присоединения хлорангидридов пиридингидроксамовых кислот к алкенилгерманам реакцию проводят в сухом бензоле, смешивая хлорангидрид, алкенилгерман и эквивалентное количество триэтиламина.

Изоксазолины, содержащие в положении 3 метильную, фенильную, *o*-дифторметоксифенильную и 2-, 3-, 4-пиридинильную группы, являются вязкими жидкостями или крайне низкоплавкими соединениями. Со временем под действием внешней среды они окисляются, их цвет меняется от светло-желтого до бурого. В связи с этим 3-изоксазолинилзамещенные пиридины были переведены в более стабильные соли галогенводородных кислот. Реакции [2+3]-диполярного циклоприсоединения окисей нитрилов к гермилзамещенным этиленам проходят регио- и стереоспецифично с образованием 4-гермилзамещенных изоксазолинов-2, причем в реакцию вступает лишь один из смеси *E*, *Z*-изомеров.

В реакциях циклоприсоединения к 1,2-дизамещенным олефинам образуется смесь изомеров [31, 32]. В свою очередь электронодонорные амино-[33] и алкокси-[34] заместители у двойной связи приводят к 5-замещенным циклоаддуктам. Ацил- [35, 36] и сульфинилзамещенные [37] алкены координируют кислород окиси нитрила в положение 4 циклоаддукта.

Т а б л и ц а 4

Данные по получению гермилзамещенных изоксазолинов

Соединение	R	n	Выход, %
4а*	Me	0	45
4б	Ph	0	73
4в	<i>o</i> -CHF <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0	71
4г	Me	0	68
4д	Ph	0	70
4е	2-Рy·HCl	0	70
4ж	3-Рy·HCl	0	47
4з	4-Рy·HCl	0	45
4и	Me	1	42
4к	Ph	1	63
4л	2-Рy·HCl	1	43
4м	3-Рy·HBr	1	45
4н	4-Рy·HBr	1	44

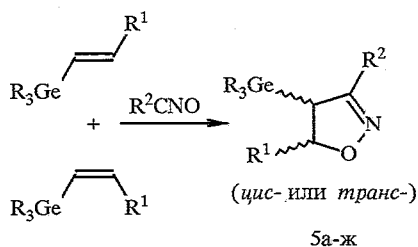
\* Для соединений 4г, д n=2; для остальных n=1.

Комбинированные эффекты алкокси- и ацилзаместителей в результате дают высокую региоселективность присоединения окисей нитрилов к 1,2-дизамещенным алкенам [38]. Образование 4-замещенного изоксазолина в небольшом количестве (4% в смеси региоизомеров) зафиксировано при взаимодействии метил- и этилакрилатов с окисями нитрилов [39].

Присоединение окисей нитрилов к этиловому эфиру  $\beta$ (E)-триэтилсил-акриловой кислоты проходит региоспецифично — образуется E-4-триэтилсилзамещенный изоксазолин-2 [40].

Для изучения регио- и стереохимии циклоприсоединения окисей нитрилов к 1,2-дизамещенным этиленам в качестве модельных соединений использовались этиловые эфиры (E)-3-триэтил(фенил)гермилакриловой кислоты и  $\beta$ -триэтил(фенил)гермилстиролы.

$\beta$ (E, Z)-Гермилзамещенные этилены реагируют с окисями нитрилов, генерируемых путем дегидратации нитроэтана (нитропропана) в присутствии фенилизотиоцианата и каталитического количества триэтиламина в бензоле (метод Мукайамы—Хошито [41]), образуя соответственно *цис*- или *транс*-4-гермилзамещенные изоксазолины-2 (табл. 5).



Т а б л и ц а 5

Данные о стереоспецифичности присоединения окисей нитрилов к гермилэтиленам

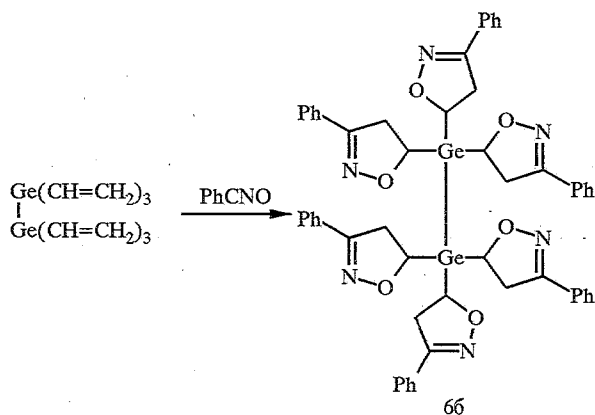
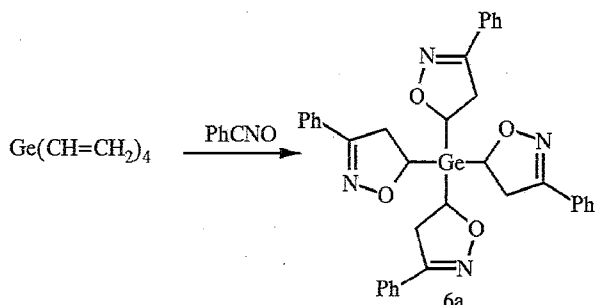
Соединение	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Изомер	Выход, %
5a	Et	Ph	Me	<i>цис</i>	57
5б	Et	Ph	Et	<i>цис</i>	48
5в	Et	Ph	Ph	<i>цис</i>	57
5г	Et	COOEt	Me	<i>транс</i>	78
5д	Et	COOEt	Et	<i>транс</i>	74
5е	Ph	COOEt	Me	<i>транс</i>	94
5ж	Ph	COOEt	Et	<i>транс</i>	90

Соединения 5a—д являются бесцветными маслами, постепенно окисляющимися под действием внешней среды. Соединения 5е,ж — белые кристаллические вещества, устойчивые к действию влаги и света. В случае присоединения окисей нитрилов к  $\beta$ -трифенилгермилстиролу продукт не образуется из-за стерических затруднений и высокой дезактивации двойной связи фенильной и трифенилгермилной группами. В эфире гермилакриловой кислоты у двойной связи находятся гермилный и карбоксиэтильный заместители, проявляющие различные электронные эффекты, поэтому можно было бы ожидать образования смеси изомеров. Однако в реакциях циклоприсоединения большую роль играют не только электронное влияние, но и стерические факторы. В этом случае образуется только один продукт, так как в положении 3 находится очень объемная гермилная группа. Сложноэфирная и фенильная группы имеют различную электроотрицатель-



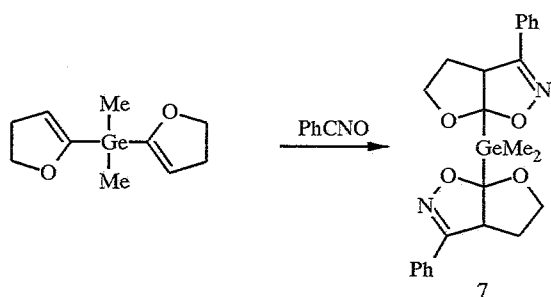
ность. Вероятно, это и определяет стереоспецифичность циклоприсоединения окисей нитрилов; заместители же у атома германия в вопросе стереоспецифичности никакой роли не играют. Можно отметить также, что выходы реакций циклоприсоединения выше в случае сложноэфирной группы. Следовательно, чем выше электроотрицательность, тем более выражено направление поляризации и тем выше выход продуктов реакции.

$\alpha$ -Гермилзамещенные этилены не вступают в реакции [2+3]-циклоприсоединения с окисями нитрилов из-за стерических затруднений. Окиси нитрилов активно взаимодействуют с тетравинилгерманом и гексавинилдигерманом, образуя соответственно тетра (3'-замещенные-5-изоксазолинил-2) германы (45...47%) и гекса (3'-фенил-5-изоксазолинил-2) дигерман (42%):

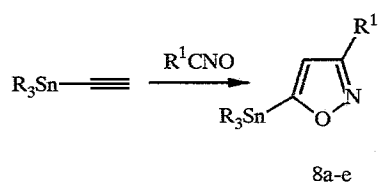


Присоединение окисей нитрилов к тетравинилгерману приводит к образованию только одного изомера, а в случае гексавинилдигермана наблюдалось образование смеси диастереомеров, что подтверждается методом ПМР спектроскопии.

При взаимодействии окиси бензонитрила с бис[5-(2,3-дигидрофурил)]-диметилгерманом в соотношении 2 : 1 с выходом 68% получен герман, содержащий два конденсированных бицикла с четырьмя асимметрическими центрами. Рентгеноструктурный анализ бис[5-(3-метил-3а,4,5,6а-тетрагидрофууро [2,3-*b*]изоксазолинил)]диметилгермана подтвердил, что молекула хиральна и существует в форме SSRR/RRSS энантиомеров. Окись бензонитрила стереоспецифично присоединяется к бис[5-(2,3-дигидрофурил)]диметилгерману, поэтому водородные атомы находятся в молекуле в *цис*-положении относительно атома германия. Расстояния между атомом германия и кислорода тетрагидрофуранового и изоксазолинового колец составляют 2,747(8) и 2,283(9) Å соответственно. Эти значения меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, что могло бы указать на слабое внутримолекулярное взаимодействие между атомами германия и кислорода, однако геометрия атома германия остается тетраэдричной [29].



Реакция триалкилстаннилацетилена с генерируемой *in situ* окисью нитрила в бензоле происходит региоспецифично с образованием 3-замещенных 5-триалкилстаннилизоксазолов с прекрасными выходами [42—47].

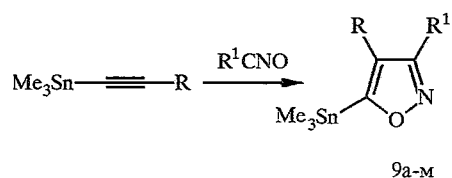


Т а б л и ц а 6

Результаты циклоприсоединения окисей нитрилов к станилацетиленам

Соединение	R	R <sup>1</sup>	Выход, %
8a	Me	Me	73
8б	Me	Ph	93
8в	Me	COOEt	95
8г	Bu	Me	97
8д	Bu	Ph	100
8е	Bu	COOEt	85

$\beta$ -Замещенные станилацетилены реагируют с окисями нитрилов, но уже с более низкими выходами [44—46]. Атом кислорода окиси нитрила региоспецифично присоединяется к углеродному атому тройной связи, имеющему более электроотрицательный заместитель: C > Si > Sn.



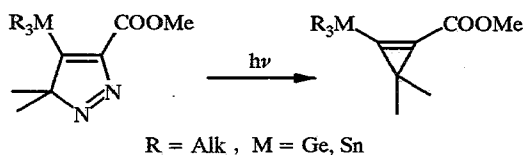
Данные по циклоприсоединению окисей нитрилов к  $\beta$ -замещенным станилацетиленам

Соединение	R	R <sup>1</sup>	Выход, %
9а	Bu	Me	48
9б	Bu	Ph	32
9в	Bu	COOEt	32
9г	Ph	Me	13
9д	Ph	Ph	15
9е	Ph	COOEt	88
9ж	Me <sub>3</sub> Si	Me	63
9з	Me <sub>3</sub> Si	Ph	35
9и	Me <sub>3</sub> Si	COOEt	95
9к	Me <sub>3</sub> Sn	Me	67
9л	Me <sub>3</sub> Sn	Ph	42
9м	Me <sub>3</sub> Sn	COOEt	49

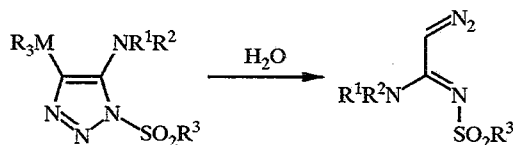
## 2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

### 2.1. Превращения гетероциклов и карбофункциональных заместителей

При монохроматическом облучении ( $\lambda=190$  нм) разбавленных эфирных растворов гермил- и станилпиразолов [5] происходит элиминирование молекулы азота с количественным образованием элементоорганических циклопропенов.

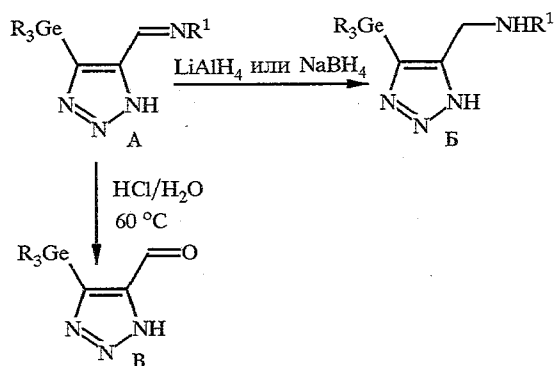


Раскрытие триазолового цикла отмечено при гидролизе водой гермил- и станилтриазолов [17]. В этих условиях кроме раскрытия цикла до 2-диазоацетамидинов, выход которых близок к количественному, наблюдается расщепление связи M—C (M = Ge, Sn).



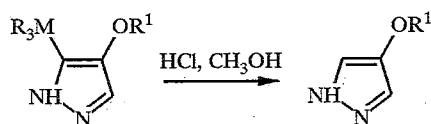
Германийсодержащие альдимиотриазолы А [16] легко восстанавливаются аломогидридом лития в эфире и боргидридом натрия в метиловом спирте до соответствующих 4-триалкилгермил-5-фениламинометил-1,2,3-триазолов Б. Восстановление силилтриазолов в аналогичных условиях

сопровождается десилилированием. Расщепление связи Ge—C при восстановлении боргидридом натрия триазолов не наблюдалось даже при кипячении реакционной смеси. Не удалось провести дегермилирование альдиминов и при нагревании до 100 °С с фторидом калия в диметилформамиде. Катализируемый кислотами гидролиз также не затрагивал связь германий—углерод: при нагревании раствора альдиминов в метиловом спирте с одномолярной хлорной кислотой при 60 °С был получен 4-триалкилгермил-1,2,3-триазол-5-карбальдегид (В).

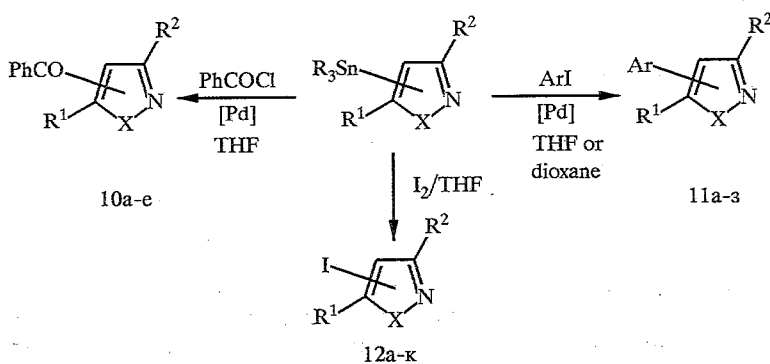


## 2.2. Реакции деметаллирования

В результате гидролиза гермил(станнил)замещенных алкоксипиразолов 2а,б,е соляной кислотой в метаноле при нагревании связь элемент—углерод разрывается и с хорошими выходами (55...91 %) образуются алкоксипиразолы [4].



Сравнительно легко протекает расщепление станнильпиразолов и -изоксазолов иодом в тетрагидрофуране с отщеплением станнильной группы и замещением ее на атом иода. Каталитическое замещение станнильного заместителя на бензоильный и арильный происходит в присутствии палладиевых катализаторов [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] в ТГФ или диоксане [42—46] (таблица 8).



Данные по превращению станилизоксазолов

Соединение	R	Позиция станильного заместителя	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	Время реакции, ч	Выход, %
10a	Bu	3	H	—	NPh	72	54
10б	Bu	4	H	H	NPh	42	42
10г	Bu	5	—	H	NPh	20	0
10д	Bu	4	H	Me	O	3	85
10е	Bu	5	—	Me	O	3	80
11a	Bu	3	H	—	NPh	20	59
11б	Bu	4	H	H	NPh	24	49
11в	Bu	5	—	H	NPh	24	0
11г	Bu	4	H	Me	O	24	62(Ar=Ph)
11д	Bu	4	H	Me	O	36	74(Ar=3-Py)
11е	Bu	5	—	Me	O	7(ТГФ)	82(Ar=Ph)
11ж	Bu	5	—	Me	O	6(диоксан)	64(Ar=2-Py)
11з	Bu	5	—	Me	O	15(диоксан)	60(Ar=3-Py)
12a	Bu	3	H	—	O	2	63
12б	Bu	3	COOEt	—	O	2	52
12в	Bu	3	H	—	NPh	1	94
12г	Bu	3, 4	H	—	NPh	0.3	68
12д	Bu	4	H	H	NPh	0.3	59
12е	Bu	5	—	H	NPh	0.3	61
12ж	Me	5	—	Ph	O	2	48
12з	Me	5	—	COOEt	O	2	60
12и	Bu	4	—	Me	O	1	64
12к	Bu	5	—	Me	O	2	57

В реакциях 4,5-диэлементзамещенных изоксазолов с серной кислотой и водным раствором аммиака региоселективно отщепляется одна из групп, что приводит к образованию моноэлементзамещенных гетероциклов (табл. 9) [46—47].

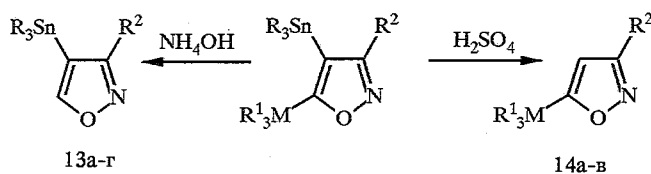
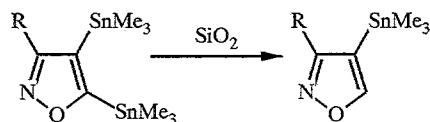


Таблица 9

Данные о десилировании (станилировании)

Соединение	M	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Время реакции, ч	Выход, %
13a	—	Me	—	Me	1.5	66
13б	—	Me	—	Ph	48	—
13в	—	Me	—	COOEt	6	49
13г	—	Bu	—	Me	24	70
14a	Si	—	Me	Me	2	60
14б	Si	—	Me	Ph	2	65
14в	Si	—	Me	COOEt	2	55

Взаимодействие 3,4-бистриметилстаннилизоксазолов с оксидом кремния (контакт с силикагелем в полярных растворителях) приводит к элиминированию станильной группы в положении 5 изоксазола практически с количественным выходом. В результате образуются моностанниллазамещенные продукты 15 [47], где R = Alk, Ar.



15

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукевиц Э., Дирненс В. В. // *Latv. ķīm. žurn.* — 1992. — N 2. — P. 131.
2. Лукевиц Э., Дирненс В. В. // *Latv. ķīm. žurn.* — 1992. — N 3. — P. 282.
3. Guillermin G., Leguan M. // *Compt. Rend.* — 1969. — Vol. 269. — P. 853.
4. Шаранина Л. Г., Загородный В. С., Петров А. А. // *ЖОХ.* — 1967. — Т. 38. — С. 1146.
5. Guillermin G., L'Honore A., Veniard L., Pourcelot G., Benaim J. // *Bull. Soc. chim. France.* — 1973. — С. 2739.
6. Huisgen R., Gotthardt H., Garshey R. // *Chem. Ber.* — 1968. — Bd 101. — S. 536.
7. Sakamoto T., Shiga F., Uchiyama D., Kondo Y., Yamanaka H. // *Heterocycles.* — 1992. — Vol. 33. — P. 813.
8. Khan M. A., Lynch B. M., Hung Y.-Y. // *Can. J. Chem.* — 1963. — Vol. 41. — P. 1540.
9. Костюк А. С., Князьков К. А., Пономарев С. В., Луценко И. Ф. // *ЖОХ.* — 1985. — С. 55. — С. 2088.
10. Демина М. М., Медведева А. С., Процук Н. И., Калихман И. Д., Вязанкин Н. С. // *ЖОХ.* — 1979. — Т. 49. — С. 1331.
11. Медведева А. С., Демина М. М., Процук Н. И., Калихман И. Д., Бродская Э. И., Калабин Г. А., Вязанкин Н. С. // *ЖОХ.* — 1981. — Т. 51. — С. 1324.
12. Медведева А. С., Демина М. М., Борисова А. И., Калихман И. Д., Вязанкин Н. С. // *ЖОХ.* — 1980. — Т. 50. — С. 1775.
13. Medvedeva A., Demina M. M., Borisova A., Kalikhman I., Vyazankin N. // *J. Organomet. Chem.* — 1982. — Vol. 231. — P. 109.
14. Круглая О. А., Федотьева И. Б., Федотьев Б. В., Калихман И. Д., Вязанкин Н. С. // *ЖОХ.* — 1978. — Т. 48. — С. 1431.
15. Медведева А. С., Демина М. М., Процук Н. И., Калихман И. Д., Бродская Э. И., Калабин Г. А., Вязанкин Н. С. // *ЖОХ.* — 1981. — Т. 51. — С. 366.
16. Питерская Ю. Л., Храмчихин А. В., Стадничук М. Д. // *ЖОХ.* — 1996. — Т. 66. — С. 1188.
17. Himbert G., Frank D., Regitz M. // *Chem. Ber.* — 1976. — Bd 109. — S. 370.
18. Himbert G., Regitz M. // *Synthesis.* — 1972. — P. 571.
19. Himbert G., Regitz M. // *Chem. Ber.* — 1972. — Bd 105. — S. 2963.
20. Himbert G., Regitz M. // *Chem. Ber.* — 1974. — Bd 107. — S. 2513.
21. Himbert G., Regitz M. // *Lieb. Ann. Chem.* — 1973. — S. 1505.
22. Padwa A., Macdonald J. G. // *Tetrah. Lett.* — 1982. — Vol. 23. — P. 3219.
23. Padwa A., Macdonald J. G. // *J. Org. Chem.* — 1983. — Vol. 48. — P. 3189.
24. Lukevics E., Dirnens V., Arsenyan P., Popelis J., Kemme A. // *Main Group Met. Chem.* — 1996. — Vol. 19. — P. 167.
25. Lukevics E., Veveris M., Dirnens V. // *Appl. Organomet. Chem.* — 1997. — Vol. 11. — P. 805.
26. Lukevics E., Dirnens V., Pokrovskaya N., Popelis J., Kemme A. // *Main Group Met. Chem.* — 1995. — Vol. 18. — P. 337.
27. Lukevics E., Arsenyan P., Belyakov S., Popelis J. // *J. Organomet. Chem.* — 1998. — Vol. 558. — P. 155.
28. Лукевиц Э., Арсенян П. // *ХГС.* — 1998. — № 4. — С. 564.
29. Lukevics E., Arsenyan P., Belyakov S., Popelis J. // *Main Group Met. Chem.* — 1998. — Vol. 21. — P. 557.
30. Lukevics E., Arsenyan P., Veveris M. // *Metal-Based Drugs.* — 1998. — Vol. 5. — P. 251.
31. Almirante N., Forti L. // *J. Heterocycl. Chem.* — 1984. — Vol. 21. — P. 1121.
32. Lefkaditis D. A., Arguopoulos N. G., Nicolaidis D. N. // *Lieb. Ann. Chem.* — 1986. — S. 1863.
33. Tsuge O., Kanemasa S., Tanenaka S. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* — 1986. — Vol. 59. — P. 3631.
34. Caramella P., Bandiera T., Crunanger P., Albini F. M. // *Tetrahedron.* — 1984. — Vol. 40. — P. 441.
35. Xenikaki E. M., Argyropoulou E. C. // *Tetrah. Lett.* — 1985. — Vol. 26. — P. 4105.

36. *Nitta M., Kanomata N.* // Chem. Lett. — 1986. — P. 1925.
37. *Soufjaoui M., Syassi B., Daou B., Baba N.* // Tetrah. Lett. — 1991. — Vol. 32. — P. 3699.
38. *Argyropoulou E. C., Thessalonikeos E.* // J. Heterocycl. Chem. — 1991. — Vol. 28. — P. 1088.
39. *Fliege W., Grashy R., Huisgen R.* // Chem. Ber. — 1984. — Bd 117. — S. 1194.
40. *Lukevics E., Dirnens V., Popelis J., Kemme A.* // J. Organomet. Chem. — 1996. — Vol. 521. — P. 235.
41. *Mukaiyama T., Hoshito T.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1960. — Vol. 82. — P. 5339.
42. *Kondo Y., Uchiyama D., Sakamoto T., Yamanaka H.* // Tetrah. Lett. — 1989. — Vol. 30. — P. 4249.
43. *Sakamoto T., Kondo Y., Uchiyama D., Yamanaka H.* // Tetrahedron. — 1991. — Vol. 47. — P. 5111.
44. *Sakamoto T., Shiga F., Uchiyama D., Yamanaka H.* // Heterocycles. — 1992. — Vol. 33. — P. — 813.
45. *Sakamoto T., Uchiyama D., Kondo Y., Yamanaka H.* // Heterocycles. — 1993. — Vol. 35. — P. 1273.
46. *Sakamoto T., Uchiyama D., Kondo Y., Yamanaka H.* // Chem. Pharm. Bull. — 1993. — Vol. 41. — P. 478.
47. *Ichiyama D., Yabe M., Kameyama H., Sakamoto T., Kondo Y., Yamanaka H.* // Heterocycles. — 1996. — Vol. 43. — P. 1301.

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

*Поступило в редакцию 4.09.98*

---