

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

ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АЛЬДИМИНОВ, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ*

Исследовано присоединение триэтилсилана к О- и S-гетероциклическим основаниям Шиффа в присутствии комплексов Rh, Pd, Pt, Ir. Используя найденные наиболее активные катализаторы – димерные одновалентные комплексы $[\text{Rh}(\text{циклооктадиен-1,5})\text{Cl}]_2$ и $[\text{Pd}(\text{аллил})\text{Cl}]_2$, синтезирован ряд соответствующих аминов.

Ключевые слова: азометины, гетероциклические амины, комплексы переходных металлов, гидросилилирование, катализ.

Присоединение гидросиланов к $\text{C}=\text{N}$ двойной связи значительно менее изучено, чем к $\text{C}=\text{O}$ связи альдегидов, кетонов и их производных [1, 2]. К тому же, насколько нам известно, в литературе имеются данные лишь о гидросилилировании алифатических и ароматических негетероциклических азометинов. В этой реакции образуются насыщенные N-силлилпроизводные, гидролиз которых приводит к получению соответствующих аминов. В присутствии многих катализаторов эти процессы протекают неселективно, и сопровождаются гидрированием, гидрогенолизом, конденсациями. Положительные результаты получены, в основном, при использовании различных комплексов Rh и Pd [3–5]. Палладиевые катализаторы наиболее эффективны при использовании моногидросиланов, а родиевые активнее в присоединении дигидросиланов [6].

В последние годы, начиная с работ Кагана [7, 8] и Бруннера [9–11], интенсивно развивается направление асимметрического гидросилилирования иминов и оксимов [12–21]. Однако это не расширяет круг исследованных субстратов.

Известно, что гетероциклические амины и, в особенности, их фторсодержащие производные являются потенциальными перспективными предшественниками биологически активных веществ [22–24]. Поэтому исследования, направленные на создание новых методов синтеза таких соединений, имеют как академический, так и практический интерес. Поскольку конечными продуктами реакции являются амины, представляется оптимальным использовать для их получения наиболее дешевый алкилсилан (HSiEt_3).

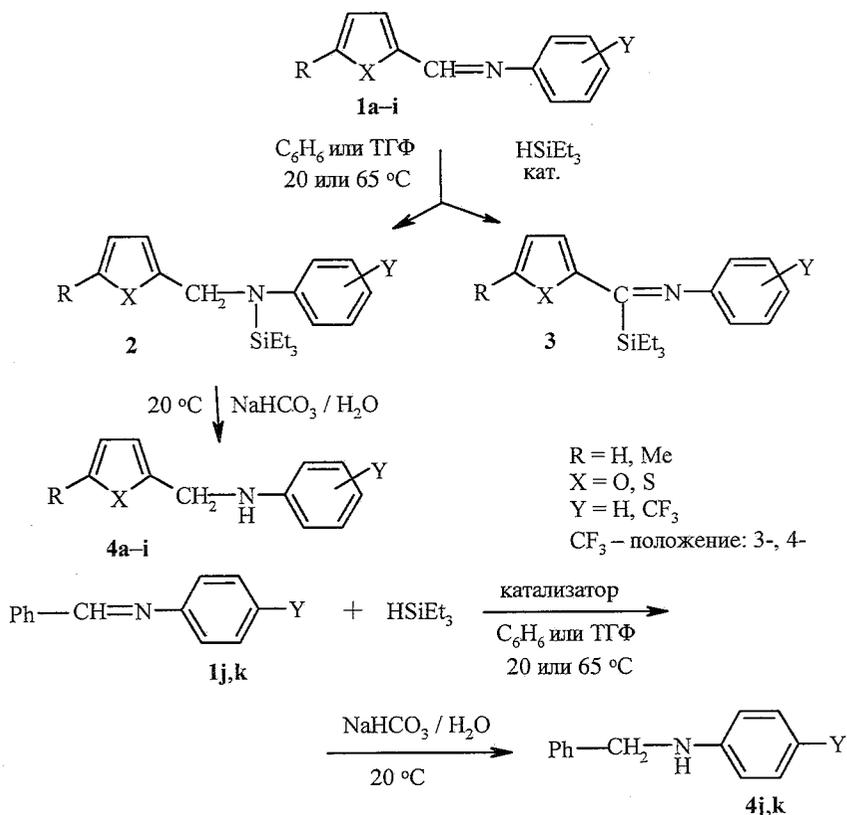
В настоящей работе изучено гидросилилирование триэтилсиланом оснований Шиффа (**1a–h**), синтезированных нами ранее [25] конденсацией

* Посвящается академику М. Г. Воронкову в связи с его 80-летием.

фурановых и тиофеновых альдегидов с трифторметилпроизводными анилина. Для выявления закономерностей процессов дополнительно синтезированы некоторые имины (**1i-k**) и исследованы их превращения. Реакции проводили в присутствии широкого набора катализаторов – комплексов Rh, Pd, Pt, Ir. Полученные результаты приведены на схеме 1 и в табл. 1.

Схема 1

Синтез аминов **4a-k** путем гидросилилирования иминов **1a-k**



В гидросилировании иминов **1a** было испытано пять различных катализаторов. В присутствии двух из них реакция не шла (табл. 1, опыты 3, 4), оба платиновых катализатора (опыты 1, 2) мало активны, лишь $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ катализировал процесс (уже при комнатной температуре), что позволило получить после гидролиза реакционной смеси амин **4a**. В присутствии этого комплекса был получен и амин **4b** (при 65 °C). Взаимодействие HSiEt_3 с имином **1c** было изучено в присутствии пяти комплексов: Ir^{I} , Pd^{0} , Rh^{0} , Rh^{I} и Pd^{I} . Лишь одновалентные комплексы родия и палладия катализировали реакцию, причем активность последнего значительно выше (ср. опыты 10 и 12). Амины **4d** и **4e** были синтезированы с помощью гидросилилирования в присутствии $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ в бензоле при 65 °C. С применением этого же катализатора в бензоле и тетрагидрофуране при 65 °C был получен амин **4f**. Оба 3-трифторметильных производных тиофена (**1g** и **1h**) реагируют с HSiEt_3 в присутствии $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$

медленно (опыты 19, 22). Значительно активнее (как и в реакции с **1c**) палладиевый комплекс $[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)\text{Cl}]_2$ (ср. опыты 19 и 20).

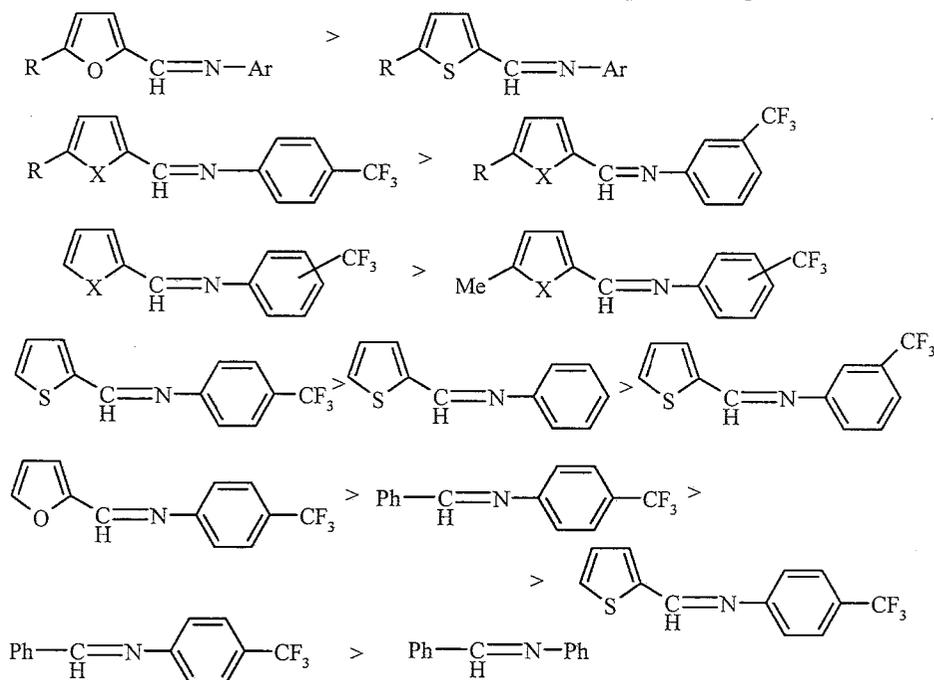
Кроме гетероциклических трифторметилпроизводных иминов **1a-h**, в реакции гидросилилирования были исследованы и азометины другой структуры: тиофеновый без CF_3 -группы (**1i**) и негетероциклические – с указанной группой и без нее (**1j** и **1k**). Как и в других случаях (опыты 8, 21), комплекс $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4\text{Pd}$ не активен (опыт 23), а $[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)\text{Cl}]_2$ эффективнее, чем $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (ср. опыты 24 и 25, 27 и 28, 29 и 31). С помощью обоих этих катализаторов были синтезированы соответствующие амины (**4i-k**).

При использовании катализатора $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ скорость реакции в ТГФ значительно больше, чем в бензоле (ср. опыты 17 и 18), а активность аллил-палладиевого комплекса в обоих этих растворителях мало различается (опыты 30 и 31). Таким образом, методом гидросилилирования из всех изученных иминов были получены соответствующие амины. Их выход после очистки на хроматографических колонках составлял 70–75% на прореагировавший имин.

Сопоставив реакционную способность полученных иминов (табл. 1), можно заключить, что все фурановые азометины активнее, чем тиофеновые. Наличие метильного заместителя в гетероцикле замедляет реакцию. Трифторметильная группа в положении 3 азочасти молекул не способствует реакции, а в положении 4 ускоряет ее. Последнее относится как к гетерароматическим, так и к ароматическим соединениям. Активность бензилиденамина **1j** меньше, чем фуранового и больше чем тиофенового аналогов. Выявленные закономерности представлены на схеме 2.

Схема 2

Реакционная способность иминов в гидросилилировании



Характеристики гидросилилирования иминов 1a-k*

Опыт	Имин				Катализатор**, (мол. %)	Растворитель	Т., °С	Продолж. реакции, ч	Конверсия, % (ГЖХ)	Продукт (выход, % (ГЖХ))	
	Со- еди- не- ние	X	R	Поло- жение CF ₃						До гидролиза	После гидролиза
1	1a	O	H	4	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O (2)	ТГФ	20	21	21		4a (15)
2	1a	O	H	4	[(C ₆ H ₅) ₃ P] ₄ Pt (2)	ТГФ	20	21	15		4a (12)
3	1a	O	H	4	RhCl ₃ ·4H ₂ O (2)	ТГФ	20	32.5		Реакция не идет	
4	1a	O	H	4	[Rh(COD)acac] (2)	ТГФ	20	17.5	}	Реакция не идет	
							65	5.5		Реакция не идет	
5	1a	O	H	4	[Rh(COD)Cl] ₂ (2)	ТГФ	20	21	56	2a (54)	4a (49)
6	1b	O	CH ₃	4	[Rh(COD)Cl] ₂ (2)	ТГФ	20	20	}	}	
							65	5		100	4b (85)
7	1c	S	H	4	[(C ₆ H ₅) ₃ P] ₂ IrCl(CO) (2)	ТГФ	65	10.5		Реакция не идет	
8	1c	S	H	4	[(C ₆ H ₅) ₃ P] ₄ Pd (2)	ТГФ	65	10.5		Реакция не идет	
9	1c	S	H	4	[Rh(COD)acac] (2)	ТГФ	65	10.5		Реакция не идет	
10	1c	S	H	4	[Rh(COD)Cl] ₂ (2)	ТГФ	65	10.5	58		4c (50)
11	1c	S	H	4	[Pd(CH ₂ CHCH ₂)Cl] ₂ (2)	ТГФ	20	5	48		4c (44)
12	1c	S	H	4	[Pd(CH ₂ CHCH ₂)Cl] ₂ (2)	C ₆ H ₆	65	3	80	2c (76)	4c (73)
13	1d	S	CH ₃	4	[Rh(COD)Cl] ₂ (2)	C ₆ H ₆	65	18			
					(3)			4	56		4d (48)

14	1e	O	H	3	[Rh(COD)Cl] ₂ (2) (3)	C ₆ H ₆	65	10					
								2	90				4e (81)
15	1e	O	H	3	[Rh(COD)Cl] ₂ (2)	C ₆ H ₆	65	19	97		2e (88)		4e (85)
16	1f	O	CH ₃	3	[Rh(COD)Cl] ₂ (3)	C ₆ H ₆	65	19	88		2f (60), 3f (17)		4f (58)
17	1f	O	CH ₃	3	[Rh(COD)Cl] ₂ (2)	C ₆ H ₆	65	17	91		2f (86)		4f (80)
18	1f	O	CH ₃	3	[Rh(COD)Cl] ₂ (3)	ТГФ	65	7	90		4f (69), 3f (19)		4f (65)
19	1g	S	H	3	[Rh(COD)Cl] ₂ (3)	C ₆ H ₆	65	36	25		2g (22)		
20	1g	S	H	3	[Pd(CH ₂ CHCH ₂)Cl] ₂ (2)	C ₆ H ₆	20	25					
							65	4	48		2g (46)		4g (42)
21	1g	S	H	3	[(C ₆ H ₅) ₃ P] ₄ Pd (2)	C ₆ H ₆	20	25					
							65	4					
											Реакция не идет		
22	1h	S	CH ₃	3	[Rh(COD)Cl] ₂ (3)	C ₆ H ₆	65	41	22				4h (18)
23	1i	S	H	—	[(C ₆ H ₅) ₃ P] ₄ Pd (2)	C ₆ H ₆	20	26					
											Реакция не идет		
24	1i	S	H	—	[Rh(COD)Cl] ₂ (2)	C ₆ H ₆	65	30	38		2i (35)		
25	1i	S	H	—	[Pd(CH ₂ CHCH ₂)Cl] ₂ (2)	C ₆ H ₆	20	26	96		2i (50), 3i (38)		4i (48)
26	1i	S	H	—	[Pd(CH ₂ CHCH ₂)Cl] ₂ (2)	C ₆ H ₆	65	14	96		2i (52), 3i (39)		4i (50)
27	1j	Ph		4	[Rh(COD)Cl] ₂ (2)	ТГФ	65	5	54				4j (50)
28	1j	Ph		4	[Pd(CH ₂ CHCH ₂)Cl] ₂ (2)	ТГФ	20	22	88				4j (80)
29	1k	Ph		—	[Rh(COD)Cl] ₂ (2)	ТГФ	65	14.5	39				4k (37)
30	1k	Ph		—	[Pd(CH ₂ CHCH ₂)Cl] ₂ (2)	C ₆ H ₆	65	14.5	84				4k (76)
31	1k	Ph		—	[Pd(CH ₂ CHCH ₂)Cl] ₂ (2)	ТГФ	65	14.5	87				4k (78)

* Соединения **1j-k** — PhCH=N-C₆H₄Y; Y = H, CF₃.

** COD = 1,5-циклооктадиен; асас = ацетилацетонат.

Первичными продуктами взаимодействия HSiEt_3 с имидами являются соединения структуры **2** (схема 1). Соединения **2e** и **2f** (фурановые производные с группой 3- CF_3) были выделены из реакционных смесей. Для других (**2a**, **2c**, **2g**, **2i**) зарегистрированы их масс-спектры в реакционных смесях. Отмечено также присутствие ненасыщенных кремнийсодержащих соединений структуры **3** (**3f**, **3i**), идентифицированных методом ГЖХ-МС. Образование подобных соединений может быть результатом каталитической дегидроконденсации, отмеченной в работе [4] и протекающей параллельно с гидросилилированием.

Было проведено также сопоставление активности в изучаемой реакции двух гомогенных комплексов и гетерогенных катализаторов – металлов (Pd, Ru), нанесенных на различные носители. Взаимодействие HSiEt_3 с имином **1a** исследовали в присутствии следующих катализаторов (2 мол. %): $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{PdCl}_2$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{RuCl}_2$, а также 5% Pd/C и 5% Ru/ Al_2O_3 .

Таблица 2

Спектры ЯМР ^1H синтезированных соединений

Соединение	δ (м. д.), J (Гц)
4a	1.5 (1H, ш. с, NH), 4.33 (2H, с, CH_2), 6.24 (1H, м, $J=4.0$, $\text{H}_{\text{Fur-3}}$), 6.31 (1H, м, $J=4.0$, $J=2.0$, $\text{H}_{\text{Fur-4}}$), 6.67 (2H, д, $J=9.4$, $\text{H}_{\text{Ar-3,5}}$), 7.35 (1H, м, $\text{H}_{\text{Fur-5}}$), 7.40 (2H, д, $J=9.4$, $\text{H}_{\text{Ar-2,6}}$)
4b	1.8 (1H, ш. с, NH), 2.27 (3H, д, $J=1.2$, CH_3), 4.28 (2H, с, CH_2), 5.89 (1H, д. д, $J=3.6$, $J=1.2$, $\text{H}_{\text{Fur-4}}$), 6.11 (1H, д, $J=3.6$, $\text{H}_{\text{Fur-3}}$), 6.55 (2H, д, $J=9.5$, $\text{H}_{\text{Ar-3,5}}$), 7.40 (2H, д, $J=9.5$, $\text{H}_{\text{Ar-2,6}}$)
4c	1.55 (1H, ш. с, NH), 4.55 (2H, с, CH_2), 6.69 (2H, д, $J=9.0$, $\text{H}_{\text{Ar-3,5}}$), 6.9–7.1 (2H, м, $\text{H}_{\text{Th-3,4}}$), 7.24 (1H, д. д, $J=4.0$, $J=2.0$, $\text{H}_{\text{Th-5}}$), 7.42 (2H, д, $J=9.0$, $\text{H}_{\text{Ar-2,6}}$)
4d	2.43 (3H, с, CH_3), 4.45 (2H, с, CH_2), 5.59 (1H, м, $J=3.4$, $J=1.2$, $\text{H}_{\text{Th-4}}$), 6.73 (2H, д, $J=8.4$, $\text{H}_{\text{Ar-3,5}}$), 6.78 (1H, д, $J=3.4$, $\text{H}_{\text{Th-3}}$), 7.42 (2H, д, $J=8.4$, $\text{H}_{\text{Ar-2,6}}$)
2e	0.8–1.0 (15H, м, SiEt_3), 4.43 (2H, с, CH_2), 6.02 (1H, д. д, $J=3.0$, $J=1.0$, $\text{H}_{\text{Fur-3}}$), 6.22 (1H, д. д, $J=3.0$, 2.0, $\text{H}_{\text{Fur-4}}$), 6.9–7.3 (4H, м, Ar), 7.42 (1H, д. д, $J=2.0$, $J=1.0$, $\text{H}_{\text{Fur-5}}$)
4e	4.33 (2H, с, CH_2), 6.24 (1H, д. д, $J=3.2$, $J=0.7$, $\text{H}_{\text{Fur-3}}$), 6.31 (1H, д. д, $J=3.2$, $J=1.9$, $\text{H}_{\text{Fur-4}}$), 6.8–6.9 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ar-5,6}}$), 6.9–7.0 (1H, м, $\text{H}_{\text{Ar-4}}$), 7.2–7.3 (1H, м, $\text{H}_{\text{Ar-2}}$), 7.36 (1H, д. д, $J=0.7$, $J=1.9$, $\text{H}_{\text{Fur-5}}$)
2f	0.8–1.0 (15H, м, SiEt_3), 2.20 (3H, с, CH_3), 4.40 (2H, с, CH_2), 5.78 (1H, м, $\text{H}_{\text{Fur-4}}$), 5.87 (1H, м, $\text{H}_{\text{Fur-3}}$), 6.8–7.5 (4H, м, Ar)
4f	2.25 (3H, с, CH_3), 4.25 (2H, с, CH_2), 5.88 (1H, д. д, $J=3.2$, $J=1.0$, $\text{H}_{\text{Fur-4}}$), 6.11 (1H, д, $J=3.2$, $\text{H}_{\text{Fur-3}}$), 6.75–6.9 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ar-5,6}}$), 6.9–7.0 (1H, м, $\text{H}_{\text{Ar-4}}$), 7.2–7.3 (1H, м, $\text{H}_{\text{Ar-2}}$)
4g	4.2 (1H, ш. с, NH), 4.53 (2H, с, CH_2), 6.6–7.6 (7H, м, $\text{H}_{\text{Th-3,4,5}}$, Ar)
4h	2.43 (3H, с, CH_3), 4.43 (2H, с, CH_2), 6.59 (1H, м, $J=3.2$, $J=1.2$, $\text{H}_{\text{Th-4}}$), 6.79 (1H, д, $J=3.2$, $\text{H}_{\text{Th-3}}$), 6.8–6.9 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ar-5,6}}$), 6.9–7.0 (1H, м, $\text{H}_{\text{Ar-4}}$), 7.2–7.3 (1H, м, $\text{H}_{\text{Ar-2}}$)
1i	7.0–7.5 (8H, м, Th, Ph), 8.51 (1H, с, CHN)
4i	4.0 (1H, ш. с, NH), 4.51 (2H, с, CH_2), 6.5–7.3 (6H, м, Ph, $\text{H}_{\text{Th-3}}$), 6.71 (1H, м, $J=2$, $\text{H}_{\text{Th-4}}$), 7.18 (1H, м, $J=2$, $\text{H}_{\text{Th-5}}$)
1j	7.22 (2H, д, $J=8.4$, $\text{H}_{\text{Ar-3,5}}$), 7.3–7.6 (3H, м, $\text{H}_{\text{Ph-2,4,6}}$), 7.62 (2H, д, $J=8.4$, $\text{H}_{\text{Ar-2,6}}$), 7.90 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ph-3,5}}$), 8.42 (1H, с, CHN)
4j	4.33 (3H, с, CH_2NH), 6.60 (2H, д, $J=8.6$, $\text{H}_{\text{Ar-3,5}}$), 7.33 (5H, с, Ph), 7.38 (2H, д, $J=8.6$, $\text{H}_{\text{Ar-2,6}}$)
1k	7.1–7.7 (8H, м, $\text{H}_{\text{Ph-2,4,6}}$, PhH_5), 7.93 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ph-3,5}}$), 8.49 (1H, с, CHN)
4k	3.9 (1H, ш. с, NH), 4.27 (2H, с, CH_2), 6.5–6.8 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ph-2,6}}$), 7.0–7.4 (7H, м, $\text{H}_{\text{Ph-3,5}}$, Ph)

Масс-спектры синтезированных соединений

Соединение	m/z ($I_{\text{отн}}$, %)
2a	355 (14, M^+), 336 (5, $[M - F]^+$), 326 (37, $[M - Et]^+$), 224 (17), 188 (20), 154 (100), 145 (9, $[C_6H_4CF_3]^+$), 125 (29), 115 (5, $[SiEt_3]^+$), 97 (8), 87 (14), 81 (72, $[FurCH_2]^+$), 69 (2, $[CF_3]^+$), 59 (21), 53 (24)
4a	241 (28, M^+), 240 (6, $[M - H]^+$), 222 (4, $[M - F]^+$), 174 (4, $[M - Fur]^+$), 172 (3, $[M - CF_3]^+$), 145 (9, $[C_6H_4CF_3]^+$), 80 (6), 81 (100, $[FurCH_2]^+$), 69 (3, $[CF_3]^+$), 53 (25), 39 (5)
4b	255 (17, M^+), 236 (2, $[M - F]^+$), 211 (11), 174 (5), 172 (4), 160 (1, $[M - MeFur]^+$), 145 (9, $[C_6H_4CF_3]^+$), 95 (100, $[MeFurCH_2]^+$), 65 (4), 51 (5), 43 (10), 39 (5)
2c	371 (22, M^+), 353 (2, $[M - F]^+$), 342 (35, $[M - Et]^+$), 284 (1, $[M - 3Et]^+$), 256 (3, $[M - SiEt_3]^+$), 236 (8), 188 (20), 169 (36), 154 (100), 145 (8, $[C_6H_4CF_3]^+$), 141 (31), 127 (5), 113 (12), 97 (76, $[ThCH_2]^+$), 87 (13), 69 (2, $[CF_3]^+$), 59 (21), 45 (8)
4c	257 (16, M^+), 238 (5, $[M - F]^+$), 174 (5, $[M - Th]^+$), 172 (4), 145 (14, $[C_6H_4CF_3]^+$), 97 (100, $[ThCH_2]^+$), 69 (6, $[CF_3]^+$), 53 (7), 45 (8), 39 (5)
4d	271 (16, M^+), 252 (1, $[M - F]^+$), 211 (11), 174 (5), 145 (17, $[C_6H_4CF_3]^+$), 125 (6), 111 (100, $[MeThCH_2]^+$), 95 (7), 77 (12), 69 (10), 59 (7), 45 (9), 39 (6)
2e	355 (10, M^+), 336 (2, $[M - F]^+$), 326 (35, $[M - Et]^+$), 224 (16), 188 (11), 154 (100), 153 (35), 145 (6, $[C_6H_4CF_3]^+$), 125 (29), 115 (5, $[SiEt_3]^+$), 97 (8), 87 (12), 81 (54, $[FurCH_2]^+$), 69 (1, $[CF_3]^+$), 59 (19), 53 (18)
4e	242 (6, $[M + H]^+$), 241 (47, M^+), 222 (15, $[M - F]^+$), 213 (5), 172 (9, $[M - CF_3]^+$), 145 (23, $[C_6H_4CF_3]^+$), 125 (7), 113 (18), 95 (7), 81 (100, $[FurCH_2]^+$), 75 (9), 69 (7, $[CF_3]^+$), 63 (8), 53 (21), 39 (12)
2f	369 (6, M^+), 340 (11, $[M - Et]^+$), 246 (4), 216 (4), 188 (5), 167 (15), 154 (29), 139 (8), 95 (100, $[MeFurCH_2]^+$), 87 (6), 77 (3), 59 (10), 43 (11)
3f	367 (6, M^+), 352 (1, $[M - Me]^+$), 348 (1, $[M - F]^+$), 337 (26), 338 (100, $[M - Et]^+$), 310 (12), 280 (7), 222 (47), 207 (82), 179 (21), 145 (19, $[C_6H_4CF_3]^+$), 128 (8), 109 (5), 95 (20, $[MeFurCH_2]^+$), 77 (14), 59 (9), 43 (30)
4f	255 (14, M^+), 236 (3, $[M - F]^+$), 174 (4), 145 (10, $[C_6H_4CF_3]^+$), 95 (100, $[MeFurCH_2]^+$), 51 (6), 43 (15)
2g	371 (19, M^+), 353 (2, $[M - F]^+$), 342 (33, $[M - Et]^+$), 256 (3, $[M - SiEt_3]^+$), 236 (5), 217 (4), 188 (13), 169 (31), 154 (100), 145 (9, $[C_6H_4CF_3]^+$), 141 (30), 127 (6), 113 (11), 97 (63, $[ThCH_2]^+$), 87 (9), 77 (5), 59 (17), 45 (6)
4g	257 (33, M^+), 238 (5, $[M - F]^+$), 174 (5, $[M - Th]^+$), 145 (15, $[C_6H_4CF_3]^+$), 113 (5), 97 (100, $[ThCH_2]^+$), 69 (6, $[CF_3]^+$), 53 (8), 45 (10), 39 (6)
4h	271 (20, M^+), 252 (1, $[M - F]^+$), 174 (5), 145 (14, $[C_6H_4CF_3]^+$), 111 (100, $[MeThCH_2]^+$), 95 (5), 77 (8), 69 (5), 45 (6)
1i	187 (85, M^+), 186 (100, $[M - H]^+$), 115 (6), 110 (2, $[M - Ph]^+$), 104 (4, $[M - Th]^+$), 95 (4), 97 (100, $[ThCH_2]^+$), 84 (5, $[ThH]^+$), 77 (40, Ph^+), 69 (5), 63 (5), 58 (5), 51 (26), 45 (9), 39 (14)
2i	306 (16), 305 (67, M^+), 276 (3, $[M - Et]^+$), 249 (20), 248 (100, $[M - 2Et - H]^+$), 244 (37), 218 (5), 200 (3), 190 (16), 156 (5), 130 (12), 115 (23, $[SiEt_3]^+$), 104 (6), 87 (47), 77 (28, Ph^+), 59 (50), 45 (8), 31 (5)
3i	304 (11), 303 (45, M^+), 273 (20), 274 (92, $[M - Et]^+$), 246 (5), 216 (2, $[M - 3Et]^+$), 170 (14), 169 (100), 149 (9), 142 (10), 141 (80), 121 (19), 120 (49), 113 (23), 97 (68), 87 (24), 77 (23, Ph^+), 59 (46), 53 (13), 45 (14)
4i	190 (6), 189 (48, M^+), 187 (8), 186 (10), 154 (2), 106 (4), 97 (100, $[ThCH_2]^+$), 77 (18, Ph^+), 65 (10), 51 (15), 45 (14), 39 (16)
1j	250 (12), 249 (75, M^+), 248 (100, $[M - H]^+$), 230 (4, $[M - F]^+$), 180 (7), 172 (8, $[M - Ph]^+$), 145 (38, $[C_6H_4CF_3]^+$), 126 (7), 125 (9), 95 (12), 89 (5), 77 (11, Ph^+), 75 (9), 69 (7, $[CF_3]^+$), 51 (10), 39 (5)
4j	252 (10), 251 (65, M^+), 250 (14, $[M - H]^+$), 232 (13, $[M - F]^+$), 182 (2), 174 (10, $[M - Ph]^+$), 172 (6), 145 (21, $[C_6H_4CF_3]^+$), 125 (4), 113 (5), 92 (7), 91 (100, $[PhCH_2]^+$), 77 (6, Ph^+), 65 (17), 51 (8), 39 (7)
1k	182 (10), 181 (81, M^+), 180 (100, $[M - H]^+$), 152 (7), 104 (10, $[M - Ph]^+$), 89 (7), 78 (10), 77 (56, Ph^+), 63 (10), 51 (37), 50 (14), 39 (9)
4k	184 (12), 183 (84, M^+), 182 (33, $[M - H]^+$), 154 (4), 152 (2), 106 (20, $[M - Ph]^+$), 104 (14, $[M - Ph - 2H]^+$), 92 (9), 91 ($[PhCH_2]^+$), 89 (5), 77 (37, Ph^+), 65 (38), 63 (11), 51 (25), 50 (9), 39 (22)

Реакции проводили в бензоле при 65 °С в течение 42 ч. Оказалось, что комплекс палладия и Ru/Al₂O₃ не активны в этом процессе. В присутствии катализатора палладий на угле конверсия составила 40%, а выход **4a** – 35% (ГЖХ). Рутениевый комплекс был еще менее эффективен: 32% (конверсия), 26% (выход амина). Активность этих двух катализаторов значительно меньше, чем одновалентных комплексов родия и палладия (табл. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H регистрировали на спектрометрах Varian Mercury (200 МГц) и Bruker WH-90/DS (90 МГц) в CDCl₃, внутренний стандарт TMS. 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 и тетрагидрофуран перед использованием очищали и сушили по известным методикам. Альдегиды и амины очищали вакуумной перегонкой или перекристаллизацией, после чего их свойства соответствовали литературным данным. В работе использовали гидросилан и комплексы переходных металлов, полученные от фирм Fluka, Merck и Acros, и молекулярные сита 4A (VEB Laborchemie Apolda). Синтез азометинов **1i-k** осуществляли по методике [25]. Их характеристики соответствовали данным, приведенным в [26–28].

Общая методика синтеза аминов 4a-k. Реакционную пробирку Пирсе объемом 5 см³ продувают аргоном и помещают в нее 2 мл сухого бензола или тетрагидрофурана, 0.01 или 0.015 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 96 мкл триэтилсилана (0.6 ммоль). Реакцию проводят при комнатной температуре или при 65 °С, периодически отбирая пробы и анализируя их методами ТСХ, ГЖХ и ГЖХ-МС. По окончании силилирования (продолжительность процессов указана в табл. 1) реакционную смесь упаривают при пониженном давлении (30 °С/15 мм) и проводят гидролиз, добавляя 2.5 мл метанола и 0.5 мл 10% водного раствора NaHCO₃. Смесь экстрагируют эфиром, экстракт сушат над безводным Na₂SO₄, затем фильтруют и упаривают. Остаток разделяют методом жидкостной хроматографии на колонке с силикагелем (Kieselgel 60, 0.063–0.200 меш, Merck), элюент: бензол–этилацетат (18 : 1 или 20 : 1). Все полученные продукты представляют собой маслообразные вещества (желтые или оранжевые). Их ЯМР ¹H и масс спектры приведены в табл. 2, 3.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Comprehensive Handbook of Hydrosilylation*, Ed. В. Marciniak, Pergamon, Oxford, 1992.
2. В. Б. Пухнаревич, Э. Лукевич, Л. И. Копылова, М. Г. Воронков, *Перспективы гидросилилирования*, Ин-т орг. синтеза Латв. АН, Рига, 1992.
3. I. Ojima, T. Kogure, *Tetrah. Lett.*, 2475 (1973).
4. К. А. Андрианов, М. И. Филимонова, В. И. Сидоров, *J. Organometal. Chem.*, **142**, 31 (1977).
5. К. А. Андрианов, В. И. Сидоров, М. И. Филимонова, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 460 (1978).
6. К. А. Ном, *Chem. Rev.*, **95**, 1317 (1995).
7. N. Langlois, T.-P. Dang, H. B. Kagan, *Tetrah. Lett.*, 4865 (1973).
8. H. B. Kagan, N. Langlois, T.-P. Dang, *J. Organometal. Chem.*, **90**, 353 (1975).
9. H. Brunner, R. Becker, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **23**, No. 3, 222 (1984).

10. H. Brunner, R. Becker, S. Gauder, *Organometallics*, **5**, 739 (1986).
11. H. Brunner, *J. Organometal. Chem.*, **300**, 39 (1986).
12. N. Kokel, A. Mortreux, F. Petit, *J. Mol. Catal.*, **57**, L5 (1989).
13. J. Martens, in: G. Helmchen, R. W. Hoffmann, J. Mulze, E. Schaumann, (eds), *Houben-Weyl. Methods of Organic Chemistry. Stereoselective synthesis*, **E21**, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1995, 1931.
14. A. Tillack, C. Lefeber, N. Peulecke, D. Thomas, U. Rosenthal, *Tetrah. Lett.*, **38**, 1533 (1997).
15. Y. Nishibayashi, I. Takei, S. Uemura, M. Hidai, *Organometallics*, **17**, 3420 (1998).
16. X. Verdaguer, U. E. W. Lange, S. L. Buchwald, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **37**, 1103 (1998).
17. H. Nishiyama, in *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, eds E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. H. Yamamoto, Springer, Berlin, 1999, 983.
18. J. Yun, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 5640 (1999).
19. J. Yun, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.*, **65**, 767 (2000).
20. M. C. Hansen, S. L. Buchwald, *Org. Lett.*, **2**, 713 (2000).
21. F. Fache, E. Schulz, M. L. Tommarino, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **100**, 2159 (2000).
22. J. T. Welsh, *Tetrahedron* **43**, 3123 (1987).
23. *Соединения фтора. Синтез и применение*, под ред. Н. Исикава, Мир, Москва, 1990.
24. А. В. Санин, В. Г. Ненайденко, Е. С. Баленкова, *ЖОХ*, **35**, 735 (1999).
25. И. Иовель, Л. Голомба, Ю. Попелис, С. Гринберга, Э. Лукевич, *ХТС*, 890 (2000); [I. Iovel', L. Golomba, Yu. Popelis, S. Grinberga, E. Lukevics, *Chem. Heterocyclic Comp.*, **36**, 779 (2000)].
26. R. W. Drisko, H. McKennis, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2626 (1952).
27. P. M. Maginnity, J. L. Eisenmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6119 (1952).
28. В. А. Измаильский, Е. А. Смирнов, *ЖОХ*, **25**, 1400 (1955).

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

Поступило в редакцию 20.03.2001