

## Синтез алюминагетеро(N,S)циклов с участием комплексов Ti и Zr

Н.Н. Махмудиярова,\* Л.В. Мударисова, А.Г. Ибрагимов, У.М. Джемилев

Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа. E-mail: ink@anrb.ru

Разработан каталитический метод синтеза 4-арил-2,6,8,11-тетраэтил-1,7-дитиа-4-аза-2,6,8,11-тетраалюминациклоундеканов реакцией 3-арил-1,5,3-дитиазепанов с  $\text{EtAlCl}_2$  в присутствии металлического магния (порошок).

## Введение

Известны методы синтеза алюминакарбоциклов реакции каталитического циклоалюминирования олефинов<sup>1</sup>, алленов<sup>2</sup> и ацетиленов<sup>3</sup>. Алюминакарбоциклы легко могут быть превращены в практически важные циклопропаны<sup>4</sup>, циклобутаны<sup>5</sup>, тиофаны, селенофаны<sup>6</sup>, фосфофаны<sup>7</sup>, циклопропаноны<sup>8</sup>, циклопентаноны<sup>9</sup>, эфиры циклопентанкарбоновой кислоты<sup>10</sup>. Несмотря на большое разнообразие способов получения алюминакарбоциклов<sup>11-14</sup> в литературе отсутствуют сведения о селективном синтезе алюминагетеро(N,S)циклов.

Алюминагетероциклы не могут быть получены реакцией циклоалюминирования N,S,O-содержащих  $\alpha$ -олефинов<sup>15</sup> или взаимодействием гетероциклов с алюминийорганическими соединениями<sup>16</sup>.

## Результаты и обсуждение

С целью разработки эффективного метода синтеза новых N,S-содержащих металагетероциклов нами изучена реакция  $\text{EtAlCl}_2$  с 3-арил-1,5,3-дитиазепанами с участием катализаторов на основе металацендихлоридов  $\text{Cr}_2\text{MCl}_2$  (M = Ti, Zr).

На примере модельной реакции 3-фенил-1,5,3-дитиазепана с  $\text{EtAlCl}_2$  в присутствии металлического магния (порошок) изучили влияние природы катализатора и структуры эфирного растворителя, температуры, а также соотношения исходных реагентов на выход образующихся алюминагетероциклов.

Установили, что проведение указанной выше реакции при мольном соотношении

3-фенил-1,5,3-дитиазепан :  $\text{EtAlCl}_2$  : Mg :  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  :  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$ , равном 1 : 5 : 5 : 0.05 : 0.05 в смеси растворителей  $\text{Et}_2\text{O}$  - ТГФ (1 : 1, объемн.) и температуре 40°C приводит к получению смеси 2,6,8,11-тетраэтил-4-фенил-1,7-дитиа-4-аза-2,6,8,11-тетраалюминациклоундекана 1 и 2,4,7,9,12-пентаэтил-5-фенил-1,8-дитиа-5-аза-2,4,7,9,12-пентаалюминациклододекана 2 в соотношении 94 : 6 с выходом 78%.

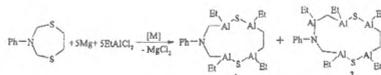


Рис. 1. Реакция 3-фенил-1,5,3-дитиазепана с  $\text{EtAlCl}_2$  в присутствии металлического магния с участием катализатора  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$

Для выяснения возможности вовлечения в разработанную нами реакцию других 3-арил-1,5,3-дитиазепанов мы изучили внедрение атомов алюминия в молекулы 3-[4-метил(метокси, нитро, хлор, бром)фенил]-1,5,3-дитиазепанов 3 (a-d) с помощью  $\text{EtAlCl}_2$  и Mg с участием двухкомпонентного катализатора  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  -  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$  (1 : 1, мол.) в смеси растворителей  $\text{Et}_2\text{O}$  - ТГФ (1:1, объемн.) при температуре 40°C. Нашли, что в выбранных условиях *para*-замещенные 3-фенил-1,5,3-дитиазепаны селективно реагируют с  $\text{EtAlCl}_2$  с образованием 4-арил-2,6,8,11-тетраэтил-1,7-дитиа-4-аза-2,6,8,11-тетраалюминациклоундеканов 4 (a-d) с выходами 73-88%. Выход 4-арил-2,6,8,11-тетраэтил-1,7-дитиа-4-аза-2,6,8,11-тетраалюминациклоундеканов 4 (a-d) определяли по продуктам гидролиза.

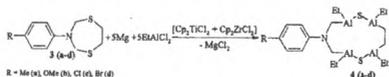


Рис. 2. Реакция 3-арил-1,5,3-дитиазепанов с  $\text{EtAlCl}_2$  в присутствии металлического магния с участием катализатора  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  и  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$

Структура индивидуальных 4-арил-2,6,8,11-тетраэтил-1,7-дитиа-4-аза-2,6,8,11-тетраалюминациклоундеканов 4(a-d) установлена методом мультіядерной ЯМР-спектроскопии.

Таким образом, в результате проведенного исследования нами разработан метод селективного синтеза новых 4-арил-2,6,8,11-тетраэтил-1,7-дитиа-4-аза-2,6,8,11-алюминациклоундеканов включением атомов Al по C-S связи в 3-арил-1,5,3-дитиазепанах с помощью  $\text{EtAlCl}_2$  с участием двухкомпонентного катализатора на основе  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  и  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ .

#### Экспериментальная часть

Все реакции были проведены в среде аргона. Эфирные растворители ( $\text{Et}_2\text{O}$ , ТГФ) предварительно сушили над КОН кипятили над натрием 2 ч, перегоняли над  $\text{LiAlH}_4$  в среде аргона.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{27}\text{Al}$  зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance 400 (400 и 100 МГц соответственно) в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт ТМС. Двумерные гомоядерные (COSY) и гетероядерные (HSQC, HMBC) эксперименты проводили по стандартным методикам фирмы Bruker при тех же рабочих частотах. Масс-спектры МАЛДИ (матрица HCCA) положительных ионов записаны на масс-спектрометре MALDI TOF/TOF Autoflex III smartbeam фирмы BRUKER (Германия) в рефлекторном режиме.

Синтез 2,6,8,11-тетраэтил-4-фенил-1,7-дитиа-4-аза-2,6,8,11-тетраалюминациклоундекана 1 и 2,4,7,9,12-пентаэтил-5-фенил-1,8-дитиа-5-аза-2,4,7,9,12-пентаалюминациклододекана 2. В стеклянный реактор (50 мл) на магнитной мешалке в атмосфере сухого Ar при  $0^\circ\text{C}$  загружали 0.0125 г (0.05 ммоль)  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  и

0.0146 г (0.05 ммоль)  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ , 0.12 г (5 ммоль) магниевого порошка, 1 ммоль соответствующего N-фенил-1,5,3-дитиазепана, 5 мл ТГФ и 5 мл  $\text{Et}_2\text{O}$ , температуру поднимали до  $40^\circ\text{C}$  и перемешивали 8 ч. Спектральные данные для 1 and 2:  $^1\text{H}$  NMR (THF-d6, 400 Hz):  $\delta$  -0.0 – 0.1 (4H, br.s) для 1 и 2; -0.2 – 1.2 (12H, br.s) для 1 и 2; 0.9 – 1.1 (15H, br.s) для 1 и 2; 1.5 – 1.7 (4H, br.s) для 1 и 2; 6.4 – 6.5 (2H, br.s) для 1 и 2; 6.6 – 6.7 (2H, br.s) для 1 и 2; 7.0 – 7.2 (1H, br.s) для 1 и 2.  $^{13}\text{C}$  NMR (THF-d6, 400 Hz):  $\delta$  0.0 – 3.0 для 1 и 2; 8.8 – 10.6 для 1 и 2; 28.6 – 30.6 для 1 и 2; 113.4 для 1 и 2; 117.2 для 1 и 2; 129.8 для 1 и 2; 150.8 для 1 и 2.  $^{27}\text{Al}$  NMR (THF-d6, 400 Hz):  $\delta$  48.7 ( $W_{1/2} = 3.5$  кГц).

Синтез 2,6,8,11-тетраэтил-4-арил-1,7-дитиа-4-аза-2,6,8,11-тетраалюминациклоундеканов 9 (a-d). В стеклянный реактор (50 мл) на магнитной мешалке в атмосфере сухого Ar при  $0^\circ\text{C}$  загружали 0.0125 г (0.05 ммоль)  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  и 0.0146 г (0.05 ммоль)  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ , 0.12 г (5 ммоль) магниевого порошка, 1 ммоль соответствующего N-арил-1,5,3-дитиазепана, 5 мл ТГФ и 5 мл  $\text{Et}_2\text{O}$ , температуру поднимали до  $40^\circ\text{C}$  и перемешивали 8 ч. Спектральные данные для 9a:  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_2\text{D}_5\text{OC}_2\text{D}_5$ , THF,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ , 400 Hz):  $\delta$  -0.1 – 0.2 (10H, br.s); 0.9 – 1.1 (12H, br.s); 1.2 – 1.3 (4H, br.s); 2.2 – 2.3 (4H, br.s); 6.8 (2H, d, J = 8.4); 7.0 (2H, d, J = 8.4).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{C}_2\text{D}_5\text{OC}_2\text{D}_5$ , THF,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ , 400 Hz):  $\delta$  1.1 – 2.6; 8.9 – 10.3; 20.6 – 21.1; 30.7; 31.1; 117.1; 117.0; 130.1 – 130.5; 144.9 – 145.5.  $^{27}\text{Al}$  NMR ( $\text{C}_2\text{D}_5\text{OC}_2\text{D}_5$ , THF,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ , 400 Hz):  $\delta$  54.3 ( $W_{1/2} = 3.5$  кГц). Спектральные данные для 9 b:  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_2\text{D}_5\text{OC}_2\text{D}_5$ , THF,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ , 400 Hz):  $\delta$  -0.1 – 0.3 (10H, br.s); 1.0 – 1.1 (12H, br.s); 1.4 – 1.6 (4H, br.s); 6.7 (1H, d, J = 8.1 Гц); 6.8 (1H, d, J = 8.1); 7.0 (1H, d, J = 8.1); 7.1 (1H, d, J = 8.1).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{C}_2\text{D}_5\text{OC}_2\text{D}_5$ , THF,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ , 400 Hz):  $\delta$  -0.1 – 1.1; 8.0 – 9.7; 28.4; 28.6; 27.5; 112.9; 113.3; 127.9; 128.8; 129.4; 141.4.  $^{27}\text{Al}$  NMR ( $\text{C}_2\text{D}_5\text{OC}_2\text{D}_5$ , THF,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ , 400 Hz):  $\delta$  54.7 ( $W_{1/2} = 3.3$  кГц). Спектральные данные для 9 c:  $^1\text{H}$  NMR (THF-d6, 400 Hz):  $\delta$  -0.1 – 0.1 (4H, br.s); -0.2 – 1.2 (8H, br.s); 0.9 – 1.0 (12H, br.s); 1.3 – 1.4 (4H, br.s); 6.5 – 6.9 (2H, br.s);

6.9 – 7.0 (2H, br.s);  $^{13}\text{C}$  NMR (THF-d6, 400 Hz):  $\delta$  1.0 – 3.1, 8.9 – 10.4, 28.5 – 30.0, 113.7 – 114.4; 129.0 – 129.9.  $^{27}\text{Al}$  NMR (THF-d6, 400 Hz):  $\delta$  53.1 ( $W_{1/2} = 3.1$  кГц). Спектральные данные для 9 d.  $^1\text{H}$  NMR (THF-d6, 400 Hz):  $\delta$  -0.0 (10H, br.s); -0.6 – 2.8 (12H, br.s); 1.2 – 1.4 (8H, br.s); 6.5 (2H, m); 7.0 (2H, m);  $^{13}\text{C}$  NMR (THF-d6, 400 Hz):  $\delta$  0.6 – 2.9, 9.1 – 10.0, 28.6 – 29.7, 114.5, 129.5, 144.0, 151.0.  $^{27}\text{Al}$  NMR (THF-d6, 500 Hz):  $\delta$  41.6 ( $W_{1/2} = 3.1$  кГц).

#### Библиографический список

1. U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov, A. P. Zolotarev, R. R. Muslukhov, G. A. Tolstikov. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, **1989**, 38, 194.
2. L. O. Khafizova, A. G. Ibragimov, G. N. Gil'phanova, L. M. Khalilov, U. M. Dzhemilev. *Russ.Chem. Bull., Int. Ed.*, **2001**, 50, 2188;
3. U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov, A. P. Zolotarev. *Mendeleev Commun.*, **1992**, 135.
4. U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov, A. P. Zolotarev, R. R. Muslukhov, G. A. Tolstikov. *Bull. Akad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, **1990**, 39, 1071.
5. U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov, A. P. Zolotarev, R. R. Muslukhov, G. A. Tolstikov. *Bull. Akad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, **1989**, 38, 1981.
6. U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov, A. P. Zolotarev, G. A. Tolstikov. *Bull. Akad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, **1989**, 38, 1324.
7. U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov, R. R. Gilyazev, L. O. Khafizova. *Tetrahedron*, **2004**, 60, 1281.
8. U. M. Dzhemilev, L. O. Khafizova, R. R. Gubaidullin, L. M. Khalilov, A. G. Ibragimov. *Tetrahedron Lett.*, **2009**, 50, 7086.
9. U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov, L. O. Khafizova, R. R. Gilyazev, V. A. D'yakonov. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, **2004**, 53, 133.
10. U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov, L. O. Khafizova, R. R. Gilyazev, A. L. Makhamatkhanova. *Russ. J. Org. Chem.*, **2007**, 43, 347;
11. U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov. *Russ. Chem. Rev.* **2000**, 69, 121.
12. U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov. *Russ. Chem. Bull.*, **1998**, 47, 786.
13. U. M. Dzhemilev. *Tetrahedron*, **1995**, 51, 4333.
14. U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov. *J. Organometal. Chem.*, **1994**, 1, 466.
15. U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov, A. P. Zolotarev, R. R. Muslukhov, G. A. Tolstikov. *Bull. Akad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, **1990**, 39, 2570.
16. B. H. Lipshutz, B. Ullmann, C. Lindsey, S. Pecchi, B. J. Buzarg, D. Dickn. *J. Org. Chem.*, **1998**, 69, 6092;
17. T. Takeda, I. Miura, Y. Horikawa, T. Fujiwara. *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 1495.
18. V. B. Shur, E. G. Berkovich, M. E. Vol'pin, B. Lorenz, M. Wahren. *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 36, 228.
19. U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov, L. O. Khafizova, L. M. Khalilov, Yu. V. Vasiliev, Yu. V. Tomilov. *Russ.Chem. Bull. Int. Ed.*, **2001**, 50, 297.