

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ КАЛИЕВЫХ СОЛЕЙ ЭЛЕМЕНТОВ 14 ГРУППЫ С 1-ХЛОРМЕТИЛСИЛАТРАНОМ: ЗАМЕЩЕНИЕ ИЛИ ПЕРЕГРУППИРОВКА?

© 2021 г. К. В. Зайцев\*, Ю. Ф. Опруненко

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Ленинские горы 1/3, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: zaitsev@org.chem.msu.ru

Поступило в Редакцию 4 марта 2021 г.

После доработки 4 марта 2021 г.

Принято к печати 23 марта 2021 г.

В реакции элементоорганических анионов элементов 14 группы  $[(Me_3Si)_3E]^-$  ( $E = Si, Ge$ ), генерируемых *in situ*, с  $ClCH_2Si(OCH_2CH_2)_3N$  получены продукты замещения  $(Me_3Si)_3ECH_2Si(OCH_2CH_2)_3N$ . Продуктов перегруппировки с расширением циклов не обнаружено. Структура полученных соединений установлена на основании данных мультитядерной спектроскопии ЯМР.

**Ключевые слова:** силатран, суперсиллил-анион, германийорганические соединения, производные элементов 14 группы, олигоорганотетреланы, связь элемент–элемент

**DOI:** 10.31857/S0044460X21120052

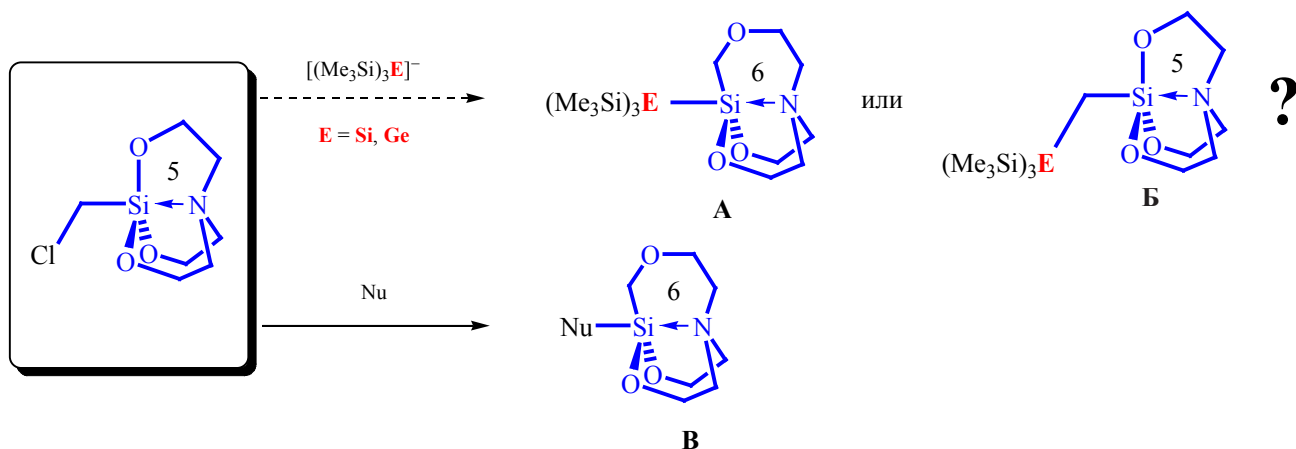
Одно из основных направлений исследования элементов 14 группы – изучение гиперкоординированных производных [1], т. е. соединений, в которых координационное число центрального атома  $E$  ( $E = Si, Ge, Sn, Pb$ ) увеличено за счет связывания с донорным атомом. Отдельный класс таких соединений представляют производные триэтанол-амина – атраны [2]. Определяющий вклад в развитие химии силатранов  $XSi(OCH_2CH_2)_3N$  внесли исследования, выполненные под руководством М.Г. Воронкова [3, 4]. Интерес к изучению замещенных силатранов [5] обусловлен как фундаментальными вопросами (исследование трансаннулярной связи  $X \cdots Si \leftarrow N$ ), так и развитием методов элементоорганического синтеза [6, 7], а также возможностью прикладного использования подобных соединений [8–10].

В продолжение исследований олигоорганотетреланов (органических соединений элементов 14 группы со связями элемент–элемент)

[11–14], в том числе гиперкоординированных производных [15–17], нами проведены реакции между  $ClCH_2Si(OCH_2CH_2)_3N$  и элементоорганическими анионами элементов 14 группы с целью получения продукта перегруппировки с расширенным (шестичленным) циклом и связью  $E-Si$  ( $E = Si, Ge$ ), т. е. 2-карба-3-оксагомосилатранов **A**, наряду с продуктом замещения **B** (схема 1).

Известны редкие случаи селективного синтеза продуктов перегруппировки **B** (схема 1) с шестичленным циклом. Подобная перегруппировка наблюдается в реакции с сильными нуклеофилами, например, со стерически загруженными алкоголями щелочных металлов [18, 19]; при взаимодействии с амидами [20] наряду с перегруппированными получены и обычные продукты замещения. В реакцию с *t*-BuOK вступает замещенный силатран  $ClCH_2Si(OCH_2CH_2)_2(OCHPhCHPh)N$ , причем перегруппировке подвергается незамещенное полукольцо атранового остова [21]. Боль-

Схема 1.



шинство остальных нуклеофилов (замещенные тиолаты [22], гидразины [23]) при взаимодействии с  $ClCH_2Si(OCH_2CH_2)_3N$  образуют продукт замещения  $NuCH_2Si(OCH_2CH_2)_3N$  (с азотными нуклеофилами получают четвертичные аммониевые соли).

Реакцию  $ClCH_2Si(OCH_2CH_2)_3N$  с элементоорганическими анионами проводили в 2 стадии. На первой стадии генерировали *in situ* соответствующие анионы, связанные с ионом калия,  $[(Me_3Si)_3EK]$  ( $E = Si, Ge$ ; в случае кремния – суперсилил-анион), при обработке доступных  $(Me_3Si)_4E$  трет-бутилатом калия в ТГФ или в толуоле с добавлением 18-краун-6-эфира. Как известно, атомы калия координируются молекулами ТГФ или 18-краун-6-эфиром [24, 25], и в ряде случаев реакционная способность анионов различается [17]. На второй стадии полученные анионы вводили во взаимодействие с  $ClCH_2Si(OCH_2CH_2)_3N$ , реакцию проводили при кипячении (схема 2). Во всех случаях с хорошими выходами (58–67%) региоселективно получены продукты замещения атома хлора –  $(Me_3Si)_3ECH_2Si(OCH_2CH_2)_3N$  **1** и **2**. Снижение выхода (до 28%) при использовании 18-краун-6-эфира связано с необходимостью отделения последнего от продукта реакции. Образование продуктов перегруппировки **A** (схема 1) не наблюдалось.

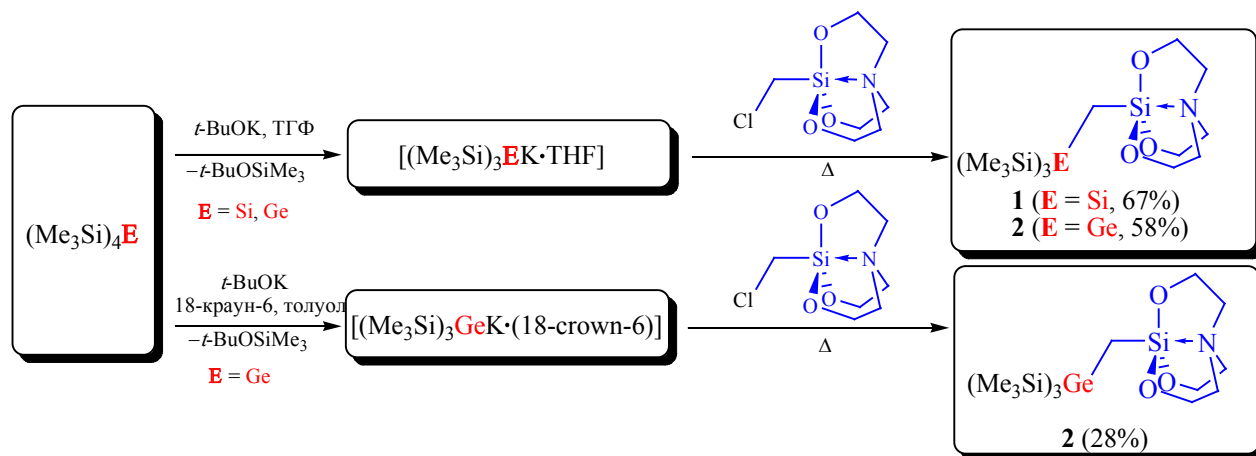
Продукт перегруппировки с расширенным циклом может быть получен двумя альтернативными путями. Во-первых, при образовании катиона-интермедиата  $[^+CH_2Si(OCH_2CH_2)_3N]$ , который перегруппировывается в  $[^+Si(OCH_2CH_2)_2(CH_2OCH_2CH_2)N]$  и

затем реагирует с нуклеофилом; во-вторых, при образовании интермедиата с дополнительным связыванием между атомами Si и нуклеофилом  $[Nu \cdots Si^VI(CH_2Cl)(OCH_2CH_2)_3N]$  [20] (синхронный механизм). Невозможность образования таких интермедиатов при взаимодействии  $[(Me_3Si)_3EK]$  с  $ClCH_2Si(OCH_2CH_2)_3N$  объясняется как сильными нуклеофильными свойствами анионов, связанных с ионом калия, так и их значительными размерами, препятствующими координации по атому кремния. В результате, реакция с  $[(Me_3Si)_3EK]$  протекает по стандартному механизму замещения  $S_N2$ . Таким образом, можно сделать вывод, что протекание перегруппировки наблюдается при взаимодействии  $ClCH_2Si(OCH_2CH_2)_3N$  с сильными стерически перегруженными нуклеофилами.

Единственный описанный в литературе метод синтеза родственных соединений  $R_3SiCH_2Si(OCH_2CH_2)_3N$  ( $R = Me, Ph$ ) состоит во взаимодействии  $R_3SiCl$  с  $ClCH_2Si(OCH_2CH_2)_3N$  в присутствии магния [26]; аналогичные соединения германия неизвестны. Исследованная нами реакция – удобный вариант получения подобных производных, учитывая доступность реагентов, при строгом контроле синтеза.

Структура соединений **1** и **2** установлена по данным спектроскопии ЯМР (табл. 1), состав подтвержден элементным анализом. В спектрах ЯМР наблюдаются характеристичные сигналы атранового остова (симметрия  $C_{3v}$ ; ср. соединения **A1** [27], **B1** [26, 28], **B1** [23], [29], **Г** [30], **Д** [31], табл. 1) и триметилсилильных групп (ср. соединения **Г** [30], **Д** [31], **Е** [32], табл. 1), при этом сиг-

Схема 2.



налы метиленовой группы  $\text{ECH}_2\text{Si}$  ( $\text{E} = \text{Si, Ge}$ ) заметно сдвинуты в сильное поле (ср. Соединения **Б** [26, 28], **В** [29], **Е** [32], **Ж** [33], табл. 1).

Таким образом, взаимодействие сольватированных анионов элементов 14 группы  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{E}]^-$  ( $\text{E} = \text{Si, Ge}$ ) с 1-хлорметилсилатраном  $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  селективно приводит к замещению атома  $\text{Cl}$  и получению атранов  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{ECH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  без перегруппировки.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции с элементоорганическими производными проводили в атмосфере сухого аргона с использованием стандартной техники Шленка. Растворители очищали по стандартным методикам. Тетрагидрофуран выдерживали над гидроксидом калия, затем кипятили и перегоняли над металлическим натрием в присутствии бензофенона. Тoluол и гексан кипятили, а затем перегоняли над металлическим натрием.  $\text{CDCl}_3$  кипятили в атмосфере аргона и перегоняли над  $\text{CaH}_2$ . Большинство коммерчески доступных (Merck, Acros, Aldrich) исходных реактивов использовали без дополнительной очистки. Исходные соединения элементов 14 группы синтезированы по известным методикам:  $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Ge}$  [34],  $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Si}$  [35].

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (400.130 МГц),  $^{13}\text{C}$  (100.613 МГц),  $^{29}\text{Si}$  (79.495 МГц) регистрировали при комнатной температуре на спектрометрах

Bruker Avance 400 или Agilent 400 MR. Растворители и внутренние стандарты (остаточные протоны) [36] –  $\text{CDCl}_3$ ; химические сдвиги указаны относительно  $\text{Me}_4\text{Si}$ . Элементный анализ выполняли в Лаборатории органического микроанализа химического факультета Московского государственного университета на приборе HeraeusVarioElementar4.

**(2,8,9-Триокса-5-аза-1-силабицикло[3.3.3]-ундекан-1-ил)метилтрис(триметилсилил)силан (1).** Соединение  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiK}\cdot\text{THF}]$  получали *in situ* по известной методике [37]. К раствору  $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Si}$  (0.30 г, 0.94 ммоль) в ТГФ (20 мл) добавляли *t*-BuOK (0.11 г, 0.98 ммоль, 1.05 экв.). Реакционную смесь перемешивали 4 ч и использовали полученный раствор  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiK}\cdot\text{THF}]$  далее без дополнительной обработки.

К раствору  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiK}\cdot\text{THF}]$  добавляли по каплям раствор  $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  (0.21 г, 0.94 ммоль) в ТГФ (20 мл) и кипятили 8 ч. После охлаждения все летучие компоненты удаляли в вакууме, остаток перекристаллизовывали из минимального количества гексана. Выход 0.27 г (67%), белые кристаллы. Найдено, %: С 44.22; Н 9.59; N 3.07.  $\text{C}_{16}\text{H}_{41}\text{NO}_3\text{Si}_5$ . Вычислено, %: С 44.08; Н 9.48; N 3.21.

**(2,8,9-Триокса-5-аза-1-силабицикло[3.3.3]-ундекан-1-ил)метилтрис(триметилсилил)герман (2).** а. Соединение  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeK}\cdot\text{THF}]$  получали *in situ* по методике [25]. К раствору

**Таблица 1.** Данные спектроскопии ЯМР для соединений  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{ECH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  [E = Si (**1**); E = Ge (**2**)] и родственных производных<sup>a</sup>

Соединение	$\delta_{\text{H}}$ , м. д.	$\delta_{\text{C}}$ , м. д.	$\delta_{\text{Si}}$ , м. д.	Ссылка
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ( <b>1</b> )	3.68 уш. с (6H, OCH <sub>2</sub> ), 2.73 уш. с (6H, NCH <sub>2</sub> ), 0.10 с [27H, Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], -0.34 с (2H, SiCH <sub>2</sub> Si)	57.91 (OCH <sub>2</sub> ), 50.83 (NCH <sub>2</sub> ), 1.02 [Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], -10.57 (SiCH <sub>2</sub> Si)	-12.3 [Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], -62.7 (SiO <sub>3</sub> ), -84.9 [Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	Данная работа
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ( <b>2</b> )	3.60 т (6H, OCH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 5.9 Гц) 2.67 т (6H, NCH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 5.9 Гц), 0.08 с [27H, Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], -0.30 с (2H, GeCH <sub>2</sub> Si)	58.09 (OCH <sub>2</sub> ), 50.97 (NCH <sub>2</sub> ), 1.58 [Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], -10.42 (GeCH <sub>2</sub> Si)	-6.4 [Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], -60.5 (SiO <sub>3</sub> )	Данная работа
$\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ( <b>A1</b> )	3.86 (6H, OCH <sub>2</sub> ), 2.90 (6H, NCH <sub>2</sub> )		-95.4 (SiO <sub>3</sub> )	[27]
$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ( <b>B1</b> )	3.71 т (6H, OCH <sub>2</sub> ), 2.76 т (6H, NCH <sub>2</sub> ), -0.28 (2H, SiCH <sub>2</sub> Si)	58.81 (OCH <sub>2</sub> ), 52.05 (NCH <sub>2</sub> ), 2.95 (SiCH <sub>2</sub> Si)	-0.20 [Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], -60.84 (SiO <sub>3</sub> )	[26, 28]
$\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ( <b>B1</b> )	3.86 т (6H, OCH <sub>2</sub> ), 2.90 т (6H, NCH <sub>2</sub> ), 2.65 (2H, CH <sub>2</sub> Cl)	57.4 (OCH <sub>2</sub> ), 51.2 (NCH <sub>2</sub> ), 31.1 (CH <sub>2</sub> Cl)	-79.7 (SiO <sub>3</sub> ), -77.2 (SiO <sub>3</sub> )	[29] [23]
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ( <b>Г</b> )	3.65 т (6H, OCH <sub>2</sub> ), 2.72 т (6H, NCH <sub>2</sub> ), 0.15 с [27H, Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	58.56 (OCH <sub>2</sub> ), 52.15 (NCH <sub>2</sub> ), 2.20 [Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	-9.9 [Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], -52.6 (SiO <sub>3</sub> ), -133.9 [Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	[30]
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ( <b>Д</b> )	3.67 т (6H, OCH <sub>2</sub> ), 2.73 т (6H, NCH <sub>2</sub> ), 0.19 с [27H, Ge(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	58.56 (OCH <sub>2</sub> ), 52.16 (NCH <sub>2</sub> ), 2.80 [Ge(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	-5.6 [Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], -53.2 (SiO <sub>3</sub> )	[31]
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_3$ ( <b>Е</b> ) <sup>б</sup>	0.24 с [27H, Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], 0.11 с (9H, SiMe <sub>3</sub> ), -0.10 с (2H, SiCH <sub>2</sub> Si)	1.6 (SiMe <sub>3</sub> ), 1.3 [Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], -8.3 (SiCH <sub>2</sub> Si)	1.8 (SiMe <sub>3</sub> ), -12.9 [Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], -85.1 [Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	[32]
$(t\text{-BuO})_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_3$ ( <b>Ж</b> )		5.8 (SiCH <sub>2</sub> Si)	-0.4 (SiMe <sub>3</sub> ), -61.2 (SiO <sub>3</sub> )	[33]

<sup>a</sup> Приведены в CDCl<sub>3</sub>, если не указано иное.

<sup>б</sup> Приведены в C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

$(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Ge}$  (0.50 г, 1.37 ммоль) в ТГФ (30 мл) добавляли *t*-BuOK (0.16 г, 1.44 ммоль, 1.05 экв.). Реакционную смесь перемешивали 4 ч и полученный раствор  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeK}\cdot\text{THF}]$  использовали далее без дополнительной обработки.

К раствору  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeK}\cdot\text{THF}]$  в ТГФ добавляли по каплям раствор  $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  (0.31 г, 1.37 ммоль) в ТГФ (20 мл) и кипятили 8 ч. После охлаждения реакционную смесь филь-

тровали, летучие компоненты удаляли в вакууме, остаток кристаллизовали из минимального количества смеси гексан–толуол, 2:1. Выход 0.38 г (58%), белые кристаллы.

*б*. Соединение  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeK}\cdot(18\text{-crown-6})]$  получали *in situ* по известной методике [25]. К раствору  $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Ge}$  (0.50 г, 1.37 ммоль) в толуоле (30 мл) добавляли 18-краун-6-эфир (0.36 г, 1.37 ммоль), *t*-BuOK (0.16 г, 1.44 ммоль, 1.05 экв.).

Реакционную смесь перемешивали 4 ч и использовали полученный раствор  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeK} \cdot (18\text{-crown-6})]$  далее без дополнительной обработки.

К полученному раствору  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeK} \cdot (18\text{-crown-6})]$  в толуоле добавляли  $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  (0.31 г, 1.37 ммоль) и кипятили 8 ч. После охлаждения реакционную смесь фильтровали, летучие компоненты удаляли в вакууме, остаток кристаллизовали дважды из минимального количества толуола. Выход 0.18 г (28%), белый порошок. Найдено, %: С 40.21; Н 8.44; N 3.11.  $\text{C}_{16}\text{H}_{41}\text{GeNO}_3\text{Si}_4$ . Вычислено, %: С 40.00; Н 8.60; N 2.92.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Зайцев Кирилл Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3106-8692>

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Регистрация спектров ЯМР проведена при поддержке Программы развития Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X21120052 для авторизованных пользователей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kano N.* In: *Organosilicon Compounds* / Ed. V.Ya. Lee. London: Elsevier Inc. 2017. Ch. 11. P. 645. doi 10.1016/B978-0-12-801981-8.00011-3
2. *Verkade J.G.* // *Coord. Chem. Rev.* 1994. Vol. 137. P. 233. doi 10.1016/0010-8545(94)03007-d
3. *Voronkov M.G., Dyakov V.M., Kirpichenko S.V.* // *J. Organomet. Chem.* 1982. Vol. 233. P. 1. doi 10.1016/S0022-328X(00)86939-9
4. *Pestunovich V., Kirpichenko S., Voronkov M.* In: *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* / Eds Z. Rappoport, Y. Apeloig. Chichester: Wiley, 2003. P. 1447. doi 10.1002/0470857250.ch24
5. *Puri J.K., Singh R., Chahal V.K.* // *Chem. Soc. Rev.* 2011. Vol. 40. P. 1791. doi 10.1039/b925899j
6. *Yamamoto Y., Matsubara H., Murakami K., Yorimitsu H., Osuka A.* // *Chem. Asian J.* 2015. Vol. 10. P. 219. doi 10.1002/asia.201402595
7. *Vladislav S., Hurley J.J.M., Adler M.J.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2016. Vol. 2016. P. 2207. doi 10.1002/ejoc.201501599
8. *Singh G., Arora A., Mangat S.S., Rani S., Kaur H., Goyal K., Sehgal R., Maurya I.K., Tewari R., Choquesillo-Lazarte D., Sahoo S., Kaur N.* // *Eur. J. Med. Chem.* 2016. Vol. 108. P. 287. doi 10.1016/j.ejmech.2015.11.029
9. *Singh G., Arora A., Kalra P., Maurya I.K., Ruizc C.E., Estebanc M.A., Sinha S., Goyal K., Sehgal R.* // *Bioorg. Med. Chem.* 2019. Vol. 27. P. 188. doi <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2018.11.038>
10. *Adamovich S.N., Kondrashov E.V., Ushakov I.A., Shatokhina N.S., Oborina E.N., Vashchenko A.V., Belovezhets L.A., Rozentsveig I.B., Verpoort F.* // *Appl. Organomet. Chem.* 2020. Vol. 34. P. e5976. doi 10.1002/aoc.5976
11. *Zaitsev K.V., Lam K., Poleshchuk O.K., Kuz'mina L.G., Churakov A.V.* // *Dalton Trans.* 2018. Vol. 47. P. 5431. doi 10.1039/C8DT00256H
12. *Zaitsev K.V., Lam K., Poleshchuk O.K., Bezzubov S.I., Churakov A.V.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. P. 2750. doi 10.1002/ejic.201900316
13. *Zaitsev K.V., Gloriov I.P., Oprunenko Y.F., Churakov A.V.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2019. Vol. 109. P. 107571. doi 10.1016/j.inoche.2019.107571
14. *Zaitsev K.V., Poleshchuk O.K.* // *Monatsh. Chem.* 2019. Vol. 150. P. 1773. doi 10.1007/s00706-019-02495-3
15. *Zaitsev K.V., Churakov A.V., Poleshchuk O.K., Oprunenko Y.F., Zaitseva G.S., Karlov S.S.* // *Dalton Trans.* 2014. Vol. 43. P. 6605. doi 10.1039/c3dt53523a
16. *Zaitsev K.V., Kapranov A.A., Oprunenko Y.F., Churakov A.V., Howard J.A.K., Tarasevich B.N., Karlov S.S., Zaitseva G.S.* // *J. Organomet. Chem.* 2012. Vol. 700. P. 207. doi 10.1016/j.jorganchem.2011.11.021
17. *Aghazadeh Meshgi M., Zaitsev K.V., Vener M.V., Churakov A.V., Baumgartner J., Marschner C.* // *ACS Omega.* 2018. Vol. 3. P. 10317. doi 10.1021/acsomega.8b01402
18. *Schraml J., Krapivin A.M., Luzin A.P., Kileso V.M., Pestunovich V.A.* // *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1984. Vol. 49. P. 2897. doi 10.1135/cccc19842897
19. *Килессо В.М., Копков В.И., Шапков А.С., Степаненко Б.Н.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1986. С. 1404; *Kileso V.M., Kopkov V.I., Shashkov A.S., Stepanenko B.N.* // *Bull. Acad. Sci. USSR, Divis. Chem. Sci.* 1986. Vol. 35. P. 1276. doi 10.1007/BF00956615
20. *Лазарева Н.Ф., Лазарев И.М.* // *ЖОрХ.* 2008. Т. 44. С. 1564; *Lazareva N.F., Lazarev I.M.* // *Russ.*

- J. Org. Chem. 2008. Vol. 44. P. 1543. doi 10.1134/S1070428008100254
21. Karlov S.S., Selina A.A., Chernyshova E.S., Oprunenko Y.F., Merkulov A.A., Tafeenko V.A., Churakov A.V., Howard J.A.K., Zaitseva G.S. // Inorg. Chim. Acta. 2007. Vol. 360. P. 563. doi https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.07.109
22. Воронков М.Г., Сорокин М.С., Дьяков В.М. // ЖОХ. 1979. Т. 49. С. 605.
23. Сорокин М.С., Воронков М.Г. // ЖОХ. 2005. Т. 76. С. 915; Sorokin M.S., Voronkov M.G. // Russ. J. Gen. Chem. 2005. Vol. 75. P. 862. doi 10.1007/s11176-005-0335-6
24. Hlina J., Zitz R., Wagner H., Stella F., Baumgartner J., Marschner C. // Inorg. Chim. Acta. 2014. Vol. 422. P. 120. doi 10.1016/j.ica.2014.07.005
25. Fischer J., Baumgartner J., Marschner C. // Organometallics. 2005. Vol. 24. P. 1263. doi 10.1021/om0491894
26. Gevorgyan V., Borisova L., Lukevics E. // J. Organomet. Chem. 1991. Vol. 418. P. C21. doi 10.1016/0022-328X(91)86373-X
27. Voronkov M.G., Baryshok V.P., Petukhov L.P., Rakhlin V.I., Mirskov R.G., Pestunovich V.A. // J. Organomet. Chem. 1988. Vol. 358. P. 39. doi 10.1016/0022-328X(88)87069-4
28. Gevorgyan V., Borisova L., Vjater A., Popelis J., Belyakov S., Lukevics E. // J. Organomet. Chem. 1994. Vol. 482. P. 73. doi 10.1016/0022-328X(94)88186-3
29. Bellama J.M., Nies J.D., Ben-Zvi N. // Magn. Reson. Chem. 1986. Vol. 24. P. 748. doi 10.1002/mrc.1260240903
30. Aghazadeh Meshgi M., Baumgartner J., Marschner C. // Organometallics. 2015. Vol. 34. P. 3721. doi 10.1021/acs.organomet.5b00404
31. Aghazadeh Meshgi M., Baumgartner J., Jouikov V.V., Marschner C. // Organometallics. 2017. Vol. 36. P. 342. doi 10.1021/acs.organomet.6b00786
32. Wallner A., Hlina J., Wagner H., Baumgartner J., Marschner C. // Organometallics. 2011. Vol. 30. P. 3930. doi 10.1021/om1011159
33. Monin E.A., Bykova I.A., Nosova V.M., Kisin A.V., Philippov A.M., Storozhenko P.A. // Inorg. Chim. Acta. 2020. Vol. 507. P. 119555. doi 10.1016/j.ica.2020.119555
34. Brook A.G., Abdesaken F., Söllradl H. // J. Organomet. Chem. 1986. Vol. 299. P. 9. doi 10.1016/0022-328X(86)84028-1
35. Gilman H., Smith C.L. // J. Organomet. Chem. 1967. Vol. 8. P. 245. doi 10.1016/S0022-328X(00)91037-4
36. Fulmer G.R., Miller A.J.M., Sherden N.H., Gottlieb H.E., Nudelman A., Stoltz B.M., Bercaw J.E., Goldberg K.I. // Organometallics. 2010. Vol. 29. P. 2176. doi 10.1021/om100106e
37. Marschner C. // Eur. J. Inorg. Chem. 1998. Vol. 1998. P. 221. doi 10.1002/(SICI)1099-0682(199802)1998:2<221::AID-EJIC221>3.0.CO;2-G

## Reaction of Substituted Potassium Salts of Group 14 Elements with 1-Chloromethylsilatrane: Substitution or Rearrangement?

K. V. Zaitsev\* and Yu. F. Oprunenko

Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: zaitsev@org.chem.msu.ru

Received March 4, 2021; revised March 4, 2021; accepted March 23, 2021

Substitution products  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{ECH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  were obtained in the reaction of *in situ* generated organoelement anions of Group 14 elements  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{E}]^-$  (E = Si, Ge) with  $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ . Rearranged compounds containing extended rings are not observed. Structure of the obtained compounds was established based on the multinuclear NMR spectroscopy data.

**Keywords:** silatrane, supersilyl anion, organogermanium compounds, Group 14 elements derivatives, oligoorganotetrelanes, element–element bond