

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ *N,N*-ДИХЛОРСУЛЬФОАМИДОВ С ТРИМЕТИЛ(ЭТИНИЛ)СИЛАНОМ

© 2022 г. И. В. Ушакова, Б. А. Шаинян*

ФГБУН «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН», Россия, 664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1
Россия, 664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1
*e-mail: bagrat@irioc.irk.ru

Поступила в редакцию 30.09.2021 г.

После доработки 12.10.2021 г.

Принята к публикации 16.10.2021 г.

Триметил(этинил)силан реагирует с *N,N*-дихлораренсульфонамидами с образованием неустойчивых *N*-[2,2-дихлор-2-(триметилсилил)этилиден]сульфонамидов, которые претерпевают десилилирование при взаимодействии с аминами или с метанолом, образуя, соответственно, *N*-[(диалкиламино)метилен]-сульфонамиды и метил *N*-(сульфонил)формимидат.

Ключевые слова: триметил(этинил)силан, *N,N*-дихлораренсульфонамиды, десилилирование

DOI: 10.31857/S0514749222040036 **EDN:** ESUYAC

ВВЕДЕНИЕ

Нами было исследовано взаимодействие *N,N*-дихлортрифламида и *N,N*-дихлораренсульфонамидов с моно- и дивинилсиланами, а также с хлоралкил(диметил)винилсиланами, приводящее к образованию продуктов хлорсульфонамидирования двойной связи [1, 2] и гетероциклизации [2]. Литературные сведения о взаимодействии *N,N*-дихлорсульфонамидов с алкинами ограничены их реакциями с фенилацетиленом с образованием сульфонилиминов полихлоральдегидов [3]. Мы предположили, что кремнийсодержащие ацетилены также могут давать соответствующие имины, интересные как синтоны для дальнейшей функционализации и получения кремнийорганических сульфонамидов. В связи с этим, в данной работе изучено взаимодействие триметилсилацетилена **1** с *N,N*-дихлортрифламидом **2** и *N,N*-дихлораренсульфонамидами **3** [Ar = 4-ClC₆H₄ (**a**), Tol (**b**)] в условиях, применявшихся для реакций *N,N*-дихлораренсульфонамидов с полигалогенэтенами [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии силана **1** с *N,N*-дихлортрифламидом **2**, к сожалению, реакционная

смесь полностью осмоляется и выделить какие-либо продукты нам не удалось. Видимо, это связано со слишком высокой электрофильностью амида **2** в сочетании с высокой нуклеофильностью тройной связи в силане **1** за счет электронодонорного эффекта силильной группы. Проведение реакции при охлаждении до -10°C не влияет на протекание процесса, реакционная смесь так же осмоляется. В отличие от этого, реакция с *N,N*-дихлораренсульфонамидами **3** идет без использования инертной атмосферы и в более мягких условиях (при комнатной температуре с саморазогревом до $\sim 36^{\circ}\text{C}$ при смешении реагентов), в отличие от реакции с фенилацетиленом, проводимой в атмосфере аргона в течение 3–5 ч при температуре до 60°C [5]. Время реакции, определяемое по исчезновению сигнала ацетиленового протона в области 2.3 м.д. и появлению сигнала азометинового протона в области 7.8 м.д. в спектрах ЯМР ¹H, составляет около 3 ч. Более легкое протекание реакции силана **1** по сравнению с фенилацетиленом, по-видимому, связано с более легким взаимодействием электрофильных реагентов **3** с тройной связью силана за счет большей электронной плотности благодаря донорному эффекту

триметилсилильной группы. Выход азометинов $\text{RSO}_2\text{N}=\text{CHCCl}_2\text{SiMe}_3$ (**4**) по данным ЯМР ^1H составляет ~50%. Образующиеся азометины относительно устойчивы в реакционной среде и могут храниться в холодильнике в течение недели, однако выделить их в индивидуальном виде не удастся. При удалении растворителя выделяется исходный *N,N*-дихлорсульфонамид, сам сульфенамид и триметилхлорсилан, очевидно в результате повышения концентрации активного хлора и расщепления связи $\text{C}-\text{SiMe}_3$ в субстрате. Строение азометинов **4** подтверждается наличием в спектрах ЯМР ^1H синглета группы $\text{CH}=\text{N}$ при 8.66 (**4a**), 8.49 (**4b**) м.д., двух дублетов ароматических протонов 7.67 и 8.03 (**4a**), 7.46 и 7.88 (**4b**) м.д. и синглета группы SiMe_3 при 0.32 (**4a**) и 0.38 (**4b**) м.д.

Реализовать синтетический потенциал азометиновой связи в соединениях **4** удалось, проводя реакцию в одноконтурном варианте без выделения промежуточных азометинов с добавлением метанола или вторичных аминов. Оказалось, что наличие электронодонорной триметилсилильной группы существенно влияет на ход реакции.

Так, в реакции с высокоосновными вторичными аминами (диэтил- и дипропиламин) силилированные азометины **4** ведут себя аналогично аренсульфонилиминам хлораля и дихлорфенилуксусного альдегида [3, 5, 6], претерпевая расщепление по связи $\text{C}-\text{C}$ по типу реакции галоформного распада с образованием амидинов **5**, **6** (схема 1).

При этом, продукты присоединения аминов по связи $\text{C}=\text{N}$ не образуются. Наличие в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C двух наборов сигналов радикала R указывает на сильное сопряжение в азометиновом фрагменте, затрудняющем вращение вокруг связи $\text{C}-\text{N}$. Отмечалось, что направление реакции (присоединение по связи $\text{C}=\text{N}$ или галоформный распад) зависит от амина – с менее основными аминами идет присоединение, с более основными – распад [6]. Очевидно, что, кроме основности амина, определяющей степень сопряжения в амидиновом

фрагменте и его стабильность, важную роль играет нуклеофугность отщепляющейся группы. По-видимому, α -эффект атома кремния, т.е. стабилизация развивающегося на соседнем атоме углерода отрицательного заряда за счет отрицательного сверхсопряжения (*negative hyperconjugation* [7]) способствует наблюдаемому разрыву связи $\text{C}-\text{C}$.

В отличие от этого, в одноконтурной реакции соединения **3a** с силаном **1** и метанолом, в интермедиате **4a** разрывается не связь $\text{C}-\text{C}$, а связь $\text{C}-\text{Si}$, и вместо аддукта спирта по связи $\text{C}=\text{N}$ [3] были получены два продукта, *N*-хлор-*N*-(2-метоксивинил)-4-хлорбензолсульфонамид **7** и *N*-(2-метоксивинил)-4-хлорбензолсульфонамид **8**. Продукты **7** и **8** были разделены методом колоночной хроматографии. Это неожиданный результат, поскольку ранее для *N*-сульфонилиминов полигалогенальдегидов $\text{RSO}_2\text{N}=\text{CHCCl}_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{Cl}, \text{Ph}$) было известно лишь присоединение спиртов по азометиновой связи, и никогда не наблюдались продукты, содержащие фрагмент $-\text{NH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-$ [3, 8]. Мы считаем, что наблюдаемое расщепление связи $\text{C}-\text{Si}$ в реакции с метанолом обусловлено высокой оксофильностью атома кремния и предполагаем механизм реакции, включающий первоначальную атаку молекулы метанола на атом кремния и десилилирование с последующим замещением атомов хлора, в том числе в виде активного (электрофильного) хлора. В аналогичной реакции соединения **3b** был выделен только *N*-хлор-*N*-(2-метоксивинил)тозиламид **8**, аналог продукта **9** (схема 2).

Выделенные продукты довольно устойчивы, что не совсем обычно для *N*-хлорированных соединений **7**, **8**, и без доступа воздуха могут храниться в течение месяца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры снимали на приборе Varian 3100 FT-IR в тонком слое. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker DPX-400 на рабочих частотах 400 (^1H), 100 (^{13}C) МГц. В качестве внутреннего стандарта использовали сигналы оста-

Схема 1

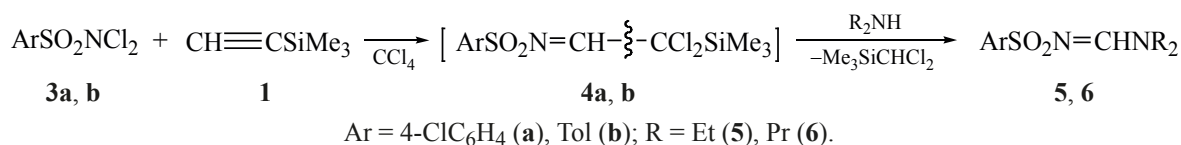
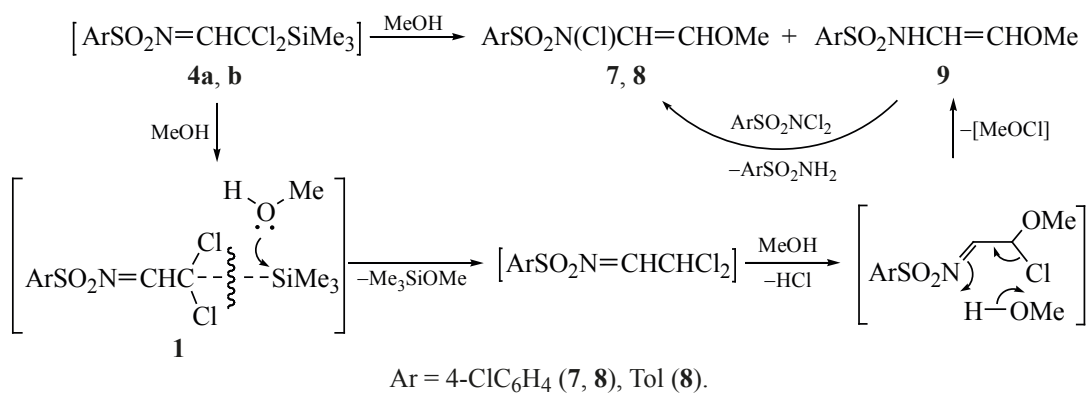


Схема 2



точных протонов или атомов углерода растворителя, химические сдвиги приведены относительно ТМС.

Взаимодействие триметил(этинил)силана с аренсульфонамидами. К раствору 1 г амида **3a** (3.86 ммоль) или **3b** (4.18 ммоль) в 10 мл CCl₄ при перемешивании прибавляли по каплям эквимольное количество силана **1**. Смесь разогревалась до 36°C, ее перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч, до исчезновения сигнала ацетиленового протона в области 2.34 м.д. в спектре ЯМР ¹H. Выход азометинов, по данным ЯМР, составлял ~ 50%. Дальнейшие превращения проводили без выделения промежуточных иминов **4**.

4-Хлор-N¹,N¹-диэтил-N²-[4-хлор(фенилсульфонил)]формаимидин (5**).** К реакционной смеси, содержащей азометин **4a**, полученной как описано выше, прибавляли 0.28 г (3.86 ммоль) диэтиламина, реакционная смесь разогревалась до 37°C, ее перемешивали 2 ч, растворитель упаривали, остаток очищали с помощью колоночной хроматографии, элюент хлористый метилтен-гексан 1:2, получая 0.52 г (50%) целевого продукта в виде бесцветной жидкости. Спектр ИК, ν, см⁻¹: 3092, 2980, 2939, 1750, 1613, 1476, 1450, 1345, 1149, 1080, 1014, 957, 879, 639. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.15 т (3H, CH₃, J 7.2 Гц), 1.27 т (3H, CH₃, J 7.2 Гц), 3.39 к (2H, NCH₂, J 7.2 Гц), 3.47 к (2H, NCH₂, J 7.2 Гц), 7.43 д (2H, CH^m, J 8.4 Гц), 7.82 д (2H, CH^o, J 8.4 Гц), 8.14 с (1H, CH=N). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 158.2 (CH=N), 141.3 (Cⁿ), 138.2 (C¹), 129.0 (C^m), 128.0 (C^o), 47.3 (NCH₂), 41.2 (NCH₂), 14.5 (CH₃), 12.1 (CH₃). Найдено, %: C 48.09; H 5.50; Cl 12.90; N 10.20; S 11.67. C₁₁H₁₅ClN₂O₂S. Вычислено, %: C 47.65; H 5.15; Cl 12.18; N 10.15; S 10.95.

4-Хлор-N¹,N¹-дипропил-N²-[4-хлор(фенилсульфонил)]формаимидин (6**).** К реакционной смеси, содержащей азометин **4a**, полученной как описано выше, прибавляли 0.39 г (3.86 ммоль) дипропиламина, реакционная смесь разогревалась до 36°C, ее перемешивали 2 ч, растворитель упаривали, остаток очищали как описано выше, получая 0.60 г (52%) целевого продукта в виде бесцветной жидкости. Спектр ИК, ν, см⁻¹: 3397, 2966, 2876, 1610, 1459, 1343, 1303, 1150, 1187, 1016, 911, 822, 755, 644. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.80–0.89 м (6H, CH₃), 1.47–1.65 м (4H, CH₂CH₃) 3.24 т (2H, NCH₂, J 10.0 Гц), 3.33 т (2H, NCH₂, J 10.0 Гц), 7.38 д (2H, H^m, J 8.8 Гц), 7.77 д (2H, H^o, J 8.7 Гц), 8.19 с (1H, N=CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 10.40 (CH₃), 11.33 (CH₃), 19.54 (CH₂CH₃), 22.93 (CH₂CH₃), 47.56 (CH₂N), 53.96 (NCH₂), 127.43, 129.56, 137.59, 140.86 (C_{аром}), 158.56 (N=CH). Найдено, %: C 51.56; H 6.32; Cl 11.71; N 10.57; S 10.59. C₁₃H₁₉ClN₂O₂S. Вычислено, %: C 51.85; H 6.12; Cl 10.98; N 10.23; S 10.15.

N,4-Дихлор-N-(2-метоксивинил)бензолсульфонамид (7**).** К реакционной смеси, содержащей азометин **4a**, полученной как описано выше, прибавляли 0.12 г (3.86 ммоль) метанола, перемешивали 2 ч, растворитель упаривали, остаток очищали как описано выше, получая 0.46 г (43%) целевого продукта в виде бесцветной жидкости. Спектр ИК, ν, см⁻¹: 3268, 2940, 2840, 1584, 1477, 1427, 1342, 1196, 1167, 1117, 1089, 924, 800, 624. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.67 с (3H, OCH₃), 5.05 д (1H, =CHN, J 10.0 Гц), 5.76 д (1H, =CHO, J 10.0 Гц), 7.57 д (2H, H^m, J 8.8 Гц), 7.94 (2H, H^o, J 8.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 57.31 (OCH₃), 92.43 (NCH=), 99.43 (=CHO), 128.44, 129.59, 138.85, 139.59 (C_{аром}).

Найдено, %: С 38.75; Н 3.03; Cl 24.98; N 5.05; S 10.98. $C_9H_9Cl_2NO_3S$. Вычислено, %: С 38.31; Н 3.22; Cl 25.13; N 4.96; S 11.36.

***N*-Хлор-*N*-(2-метоксивинил)тозиламид (8).**

К реакционной смеси, содержащей азометин **4b**, полученной как описано выше, прибавляли 0.13 г (4.18 ммоль) метанола, перемешивали 2 ч, растворитель упаривали, остаток очищали как описано выше, получая 0.43 г (39%) целевого продукта в виде бесцветной жидкости. Спектр ИК, ν , cm^{-1} : 3267, 2939, 2841, 1598, 1452, 1426, 1338, 1193, 1165, 1117, 1075, 9203, 811, 659. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.39 с (3H, OCH₃), 3.53 с (3H, CH₃), 4.92 д (1H, =CHN, J 10.0 Гц), 5.39 д (1H, =CHO, J 10.0 Гц), 7.27 д (2H, H^m, J 9.0 Гц), 7.76 д (2H, H^o, J 8.33 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.62 (OCH₃), 58.36 (CH₃), 92.61 (NCH=), 99.06 (=CHO), 127.22, 129.72, 137.73, 144.14 (C_{аром}). Найдено, %: С 45.91; Н 4.57; Cl 14.31; N 5.49; S 12.21. $C_{10}H_{12}ClNO_3S$. Вычислено, %: С 45.89; Н 4.62; Cl 13.55; N 5.35; S 12.25.

4-Хлор-*N*-(2-метоксиэтинил)бензолсульфонамид (9). К реакционной смеси, содержащей азометин **4a**, полученной как описано выше, прибавляли 0.12 г (3.83 ммоль) метанола, перемешивали 3 ч, растворитель удаляли, остаток очищали как описано выше, получая 0.48 г (51%) целевого продукта в виде бесцветной жидкости. Спектр ИК, ν , cm^{-1} : 3247, 2938, 2838, 1585, 1478, 1428, 1341, 1166, 1167, 1125, 1090, 969, 789, 623. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.45 с (3H, OCH₃), 4.86 д (1H, =CHN, J 10.0 Гц), 5.40 д (1H, =CHO, J 10.0 Гц), 7.69 с (1H, NH), 7.48 д (2H, H^m, J 8.8 Гц), 7.89 (2H, H^o, J 8.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 56.71 (OCH₃), 71.14 (CНОСН₃), 88.68 (NCH), 128.33, 129.27, 137.65, 139.20 (C_{аром}). Найдено, %: С 49.01; Н 3.98; Cl 14.45; N 6.02; S 13.07. $C_9H_{10}ClNO_3S$. Вычислено, %: С 48.64; Н 4.07; Cl 14.31; N 5.65; S 12.94.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе реакции хлорсульфонамидирования триметил(этинил)силана впервые получены β -силилированные *N*-сульфонилимины, проявляющие специфическую реакционную способность. В реакции их с аминами происходит расщепление C–Si связи с образованием *N*-сульфониламидинов за счет α -эффекта атома кремния, т.е. делокализации отрицательного заряда на силилированном атоме углерода. В реакции с метанолом,

за счет высокой оксофильности атома кремния, происходит разрыв связи C–Si и образование *N*-(2-метоксивинил)сульфонамида.

БЛАГОДАРНОСТИ

В работе использовано оборудование Байкальского аналитического центра коллективного пользования Сибирского отделения РАН.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ушакова Ирина Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1749-2879>

Шаинян Баграт Арменович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4296-7899>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ushakova I.V., Shainyan B.A. *Mendeleev Commun.* **2020**, *30*, 117–118. doi 10.1016/j.mencom.2020.01.039
2. Ushakova I.V., Shainyan B.A. *Mendeleev Commun.* **2020**, *30*, 794–795. doi 10.1016/j.mencom.2020.11.035
3. Левковская Г.Г., Дроздова Т.И., Розенцвейг И.Б., Мирскова А.Н. *Усп. хим.* **1999**, *68*, 638–662. [Levkovskaya G.G., Drozdova T.I., Rozentsveig I.B., Mirskova, A.N. *Russ. Chem. Rev.* **1999**, *68*, 581–604.] doi 10.1070/RC1999v068n07ABEH000476
4. Мирскова А.Н., Дроздова Т.И., Левковская Г.Г., Воронков М.Г. *Усп. хим.* **1989**, *58*, 417–450. [Mirskova A.N., Drozdova T.I., Levkovskaya G.G., Voronkov M.G. *Russ. Chem. Rev.* **1989**, *58*, 250–271.] doi 10.1070/RC1989v058n03ABEH003438
5. Розенцвейг И.Б., Розенцвейг Г.Н., Мирскова А.Н., Чернышев К.А., Кривдин Л.Б., Левковская Г.Г. *ЖОХ.* **2008**, *78*, 1135–1143. [Rozentsveig I.B., Rozentsveig G.N., Mirskova A.N., Chernyshev K.A., Krivdin L.B., Levkovskaya G.G. *Russ. J. Gen. Chem.* **2008**, *78*, 1371–1379.] doi 10.1134/S1070363208070141
6. Краснов В.Л., Васянина Г.И., Бодриков И.В. *ЖОрХ.* **1991**, *27*, 1552–1556. [Krasnov V.L., Vasyanina G.I., Bodrikov I.V. *Russ. J. Org. Chem.* **1991**, *27*, 1359–1363.]
7. Brinkman E.A., Berger S., Brauman J.I. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8304–8310. doi 10.1021/ja00097a042
8. Дроздова Т.И., Мирскова А.Н. *ЖОрХ.* **2001**, *37*, 297–300. [Drozdova T.I., Mirskova A.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, *37*, 284–287.] doi 10.1023/A:1012347516916

Reaction of *N,N*-Dichlorosulfonamides with Trimethyl(ethynyl)silane

I. V. Ushakova and B. A. Shainyan*

*A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
ul. Favorskogo, 1, 664033, Irkutsk, Russia*

**e-mail: bagrat@irioch.irk.ru*

Received September 30, 2021; revised October 12, 2021; accepted October 16, 2021

Trimethyl(ethynyl)silane reacts with *N,N*-dichloroarenesulfonamides to form unstable *N*-[2,2-dichloro-2-(trimethylsilyl)ethylidene]sulfonamides, which undergo desilylation when reacting with amines or methanol to give, respectively, *N*-[(dialkylamino)methylene]sulfonamides and methyl *N*-(sulfonyl)formimidate.

Keywords: trimethyl(ethynyl)silane, *N,N*-dichloroarenesulfonamides, desilylation