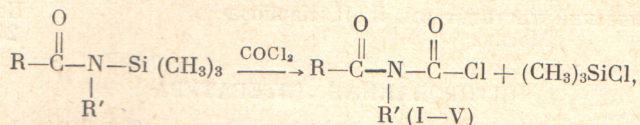


В. Ф. МИРОНОВ, В. Д. ШЕЛУДЯКОВ, В. П. КОЗЮКОВ

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ N-СИЛИЛЗАМЕЩЕННЫХ АМИДОВ  
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ФОСГЕНОМ.  
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЦИЛКАРБАМИНОИЛХЛОРИДОВ**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 22 IX 1969)

Продолжая изучение реакций фосгена с кремнийорганическими соединениями (<sup>1-8</sup>), в частности содержащими связь Si—N, мы в настоящей работе исследовали взаимодействие N-триметилсилилзамещенных амидов карбоновых кислот с фосгеном. В случае N-алкил-(арил)-N-(триметилсилил)-амидов реакция с фосгеном привела к получению N-алкил-(арил)-ацилкарбаминоилхлоридов — не известного ранее класса органических соединений:

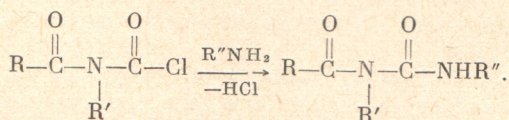


где I. R = R' = CH<sub>3</sub>; II. R = CH<sub>3</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; III. R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, R' = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; IV. R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>; V. R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

Реакция протекает почти количественно в процессе смешивания эквивалентных количеств исходных реагентов при -40 ÷ +30°С. Применение растворителей (эфир, толуол), а также порядок смешения реагентов и температурные условия проведения реакции существенным образом на выход ацилкарбаминоилхлоридов не влияют. Однако в случае фосгенирования N-триметилсилил-N-метилацетамида снижение температуры реакции с 10—20° до -40 ÷ -30° и проведение ее в эфире позволило повысить выход I с 52 до 90%.

Ацилкарбаминоилхлориды представляют собой бесцветные кристаллические или жидкие вещества устойчивые до ~100°. Строение их подтверждается и.к. спектрами и спектрами п.м.р. и химическими превращениями. В и.к. спектре I и IV имеются полосы поглощения, отвечающие карбонильным группам (1720, 1760 см<sup>-1</sup>). Спектр п.м.р. I имеет два идентичных сигнала протонов N—CH<sub>3</sub>- и C—CH<sub>3</sub>-групп с химическими сдвигами соответственно 3,15 и 2,30 м.д. Сигнал N—CH<sub>3</sub>-группы IV находится при 3,21, а C—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> при 7,07 м.д.

N-Ацил-N-алкилкарбаминоилхлориды при обработке водным аммиаком или аминами превращаются в N-ацил-N-алкилмочевины (ν<sub>NH</sub> 3310 и ν<sub>C=O</sub> 1625 см<sup>-1</sup>):



При нагревании ацилкарбаминоилхлоридов до 100—150° они количественно распадаются на углекислоту и соответствующий имидохлорид:

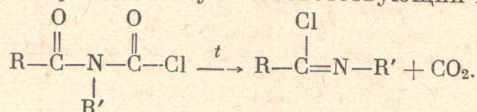


Таблица 1

## Пиролиз N-алкил-N-ацилкарбамоилхлоридов и N-алкилимидохлоридов

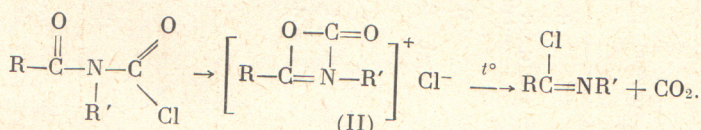
№№ п. п.	Исходное соединение	Колич. г	Условия пиролиза, °C (мм)	Полученное соединение	Выход, %	Т. кип., °C (мм)	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	MRD		Выход CO <sub>2</sub> %
									найд.	выч.	
1		6,9	100—125		—	—	—	—	—	—	98,3
2		12,8 63,0	140 (10—20) 150 (30—40)		67,0 70,0	60—62 (3,5) <sup>1</sup> 55—57 (3,0)	1,1320	1,5585	43,77	42,93	— —
3		28,0 17,4 17,9	105—135 130 (3,5) 165—250		74,6 97,8 85,0	100—101 (3,5) 96—97 (3,0) 190 (760) <sup>2</sup> 78 (760) <sup>3</sup>	1,0435	1,5362 1,5282 1,4015	58,49 — —	58,27 — —	96,0 — —
4		22,1	150 (30—40)	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	45,0	77—78	—	1,4025	—	—	—
5		8,3	180—195 (2 часа)		71,0 93,0	— 190	— —	— 1,5300	— —	— —	— —
6		9,1	200—225		74,0 65,0	78 190	— —	1,4025 1,5285	— —	— —	— —

Примечание. Легколетучие продукты пиролиза идентифицировались с помощью качественных реакций (CO<sub>2</sub>), и-к. спектров (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN) И г.ж.х. (CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl). Лит. данные: <sup>1</sup> Т. кип. 124° (60 мм) с разложением, 112 (30 мм); <sup>2</sup> т. кип. 190°,  $n_D^{20}$  1,5280; <sup>3</sup> т. кип. 78°,  $n_D^{20}$  1,4015.

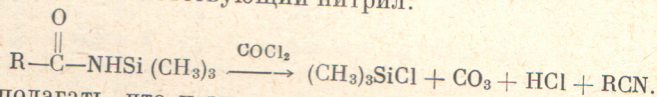
Исходное соединение	Т-ра реак-ции, °С	Растворитель	Выход (СН <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl, %	Полученное соединение	Выход, %	Т. кип. °С (мм)
	10 ÷ 20 -30 ÷ -40	— Эфир	91,2 90,0	I.	52,0 90,0	54—55 (10)
	-20 ÷ -30	Эфир	100	II.	90,0	Т. пл. 69—67
	-10 ÷ -20	—	98,0	III*.	100	Неперегн. жидкость
	20 ÷ 30 -10 ÷ +10	Эфир —	82,0 82,0	IV.	96,0 97,5	122—123 (3)
	0 ÷ -10	Толуол	99,5	V*.	86,0	Неперегн. жидкость

\* Соединения разлагаются в условиях перегонки при нагревании до 100°.

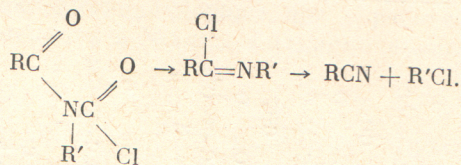
Можно предположить, что разложение этих соединений протекает через промежуточное образование соли замещенного аммония (II) по следующей схеме:



В отличие от N-алкил-(арил)-N-силилзамещенных амидов, N-силилзамещенные амиды в реакциях с фосгеном (при температурах не выше комнатной) образуют соответствующий нитрил:



Можно полагать, что и здесь реакция протекает, как и в предыдущих случаях, через образование ацилкарбаминоилхлорида (R' = H), который далее распадается до имидохлорида, а последний по известной реакции до соответствующего нитрила:



По-видимому, ацилкарбаминоилхлориды, в которых R' = H, в отличие от соединений, где R' = Alk или Ar, крайне термически неустойчивы. Аналогичные соотношения характерны, как известно, и для имидохлоридов RC(Cl) = NR', которые при R' = H также весьма неустойчивы.

N-Ацетил-N-метилкарбаминоилхлорид  $CH_3C(O)N(CH_3)C(O)Cl$  (I). К раствору 15 г фосгена в 50 мл абс. эфира при перемешивании и охлаждении до -30 ÷ -40° прибавляют раствор 21,0 г N-три-

амидов карбоновых кислот с фосгеном

$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$M_{RD}$		Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
		найд.	выч.	C	H	Cl	N		C	H	Cl	N
1,2649	1,4695	29,87	29,21	—	—	25,90	40,34	$C_6H_8ClNO_2$	—	—	26,15	10,33
—	—	—	—	54,88	4,01	17,79	7,21	$C_9H_8ClNO_2$	54,70	4,08	17,94	7,09
—	—	—	—	—	—	13,39	—	$C_{13}H_{16}ClNO_2$	—	—	13,97	—
1,2462	1,5572	51,03	50,36	54,40	4,22	17,90	6,94	$C_9H_8ClNO_2$	54,70	4,08	17,94	7,09
—	—	—	—	—	—	14,90	—	$C_{12}H_{14}ClNO_2$	—	—	14,79	—

метилсиллил-N-метилацетамида. Полученную смесь перемешивают затем 30 мин. при комнатной температуре, оставляют стоять на ночь, фильтруют, отгоняют в небольшом вакууме смесь эфира и образовавшегося триметилхлорсилана и остаток перегоняют в вакууме при температуре не выше  $100^\circ$ . Получают 17,7 г карбаминоилхлорида I в виде бесцветной подвижной жидкости. Выход 90%. Триметилхлорсилана из реакции выделено 14,4 г (92%) (см. табл. 2).

Пиролиз N-бензоил-N-метилкарбаминоилхлорида  $C_6H_5C(O)N(CH_3)C(O)Cl$ . 63 г N-бензоил-N-метилкарбаминоилхлорида осторожно нагревали в вакууме (30—40 мм) при температуре в колбе 130—140°. Повторной перегонкой полученного конденсата в вакууме выделено 35 г N-метилбензимидохлорида (см. табл. 1). Выход 70%.

Газ, образующийся при нагревании образца N-бензоил-N-метилкарбаминоилхлорида до 120—130° при атмосферном давлении, идентифицирован как  $CO_2$ . При пиролизе 8,3 г полученного N-метилбензимидохлорида нагреванием в течение 2 час. при 180—190° выделено 860 мл (71%) хлористого метила и 5,2 г (93%) бензонитрила, т. кип.  $190^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,5300 (лит. данные: т. кип.  $190,7^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,5289) (см. табл. 2).

Поступило  
15 IX 1969

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Ф. Миронов, В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, ЖОХ, **36**, 1860 (1966).  
<sup>2</sup> В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, В. Ф. Миронов, Кремнийорганические соединения, Тр. совещ., в. 1, М., 1966, стр. 52. <sup>3</sup> В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, В. Ф. Миронов, ЖОХ, **38**, 1179 (1967). <sup>4</sup> В. Ф. Миронов, В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, ДАН, **179**, 600 (1968). <sup>5</sup> В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, ЖОХ, **39**, 220 (1968). <sup>6</sup> В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, В. Н. Козюков, Тез. докл. IV конф. по химии и применению кремнийорганических соединений, Тбилиси, М., 1968, стр. 51. <sup>7</sup> В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, II Symposium international sur la Chimie des composés organiques du silicium, Bordeaux, 1968, p. 136. <sup>8</sup> В. П. Козюков, В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, Франц. пат. 1563380, 1969; Ref.: Bull. Offic. Prop. Ind., **11**, № 15, 4834 (1969).