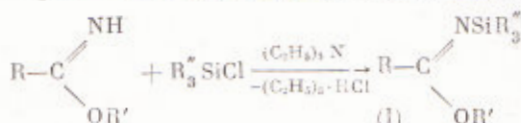


В. Ф. МИРОНОВ, В. П. КОЗЮКОВ, В. Д. ШЕЛУДЯКОВ

ПРЕВРАЩЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ С Si — N = C — X СИСТЕМОЙ СВЯЗЕЙ. РЕАКЦИИ N-ТРИАЛКИЛСИЛИЛИМИНОЭФИРОВ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 10 XII 1970)

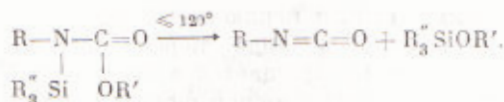
В предыдущих работах было показано, что использование N-силилзамещенных аминов (¹⁻⁶), уретанов (⁴⁻⁹) и амидов карбоновых кислот (^{4-6, 10, 11}) вместо соответствующих органических соединений приводит в ряде реакций, особенно с фосгеном, не только к лучшим количественным, но и качественно новым результатам. Продолжая исследование в этом направлении, мы получили ряд N-силилзамещенных иминоэфиров



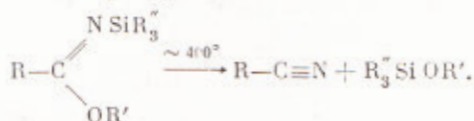
а) R = CH₃; R' = C₂H₅; R'' = C₂H₅. б) R = C₆H₅; R' = CH₃; R'' = CH₃,

и исследовали их поведение как в реакциях термического распада, так и взаимодействия с фосгеном.

Ранее (^{7, 8}) мы установили, что N-силилуретаны претерпевают необратимый распад до соответствующих изоцианатов при температурах значительно более низких, чем исходные органические уретаны. Это явление мы объяснили наличием в молекуле силилуретана σ, σ-сопряженной системы связей Si — N — C — OR, присутствие которой способствует облегченному β-распаду:



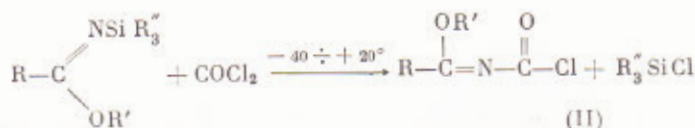
Наличие в иминоэфирах (I) системы связей Si — N = C — OR' также обусловило аналогичный β-распад, хотя для этого и потребовалась значительно более высокая температура:



Таким образом, сделанное ранее заключение (¹²) о меньшей склонности к реакциям β-распада молекул с системой связей M — C = C — X по сравнению с соединениями, имеющими систему связей M — C — C — X (где M = Si, Ge, Hg и т. д.), в полной мере присуще и аналогичным системам с азот-углеродным мостиком Si — N — C — X и Si — N = C — X.

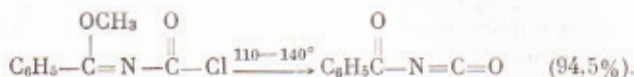
Было обнаружено (¹³), что при действии фосгена на органические иминоэфиры образуются N-хлоркарбонилиминоэфиры (II). Мы исследовали в реакции с фосгеном N-силилиминоэфиры (I) и установили, что реакция

протекает в несравненно более мягких условиях и с более высокими выходами:

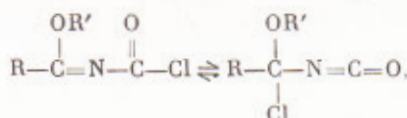


а) $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{R}''=\text{C}_2\text{H}_5$; б) $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$.

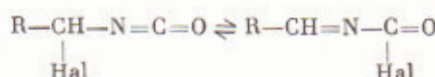
Полученные соединения II, как и синтезированный ранее в ⁽¹³⁾ N-хлоркарбонилиминоэфир, являются термически неустойчивыми соединениями. В случае, например, II б при нагревании образца до 110° начинается выделение хлористого метила, заканчивающееся почти количественным образованием бензоилизоцианата:



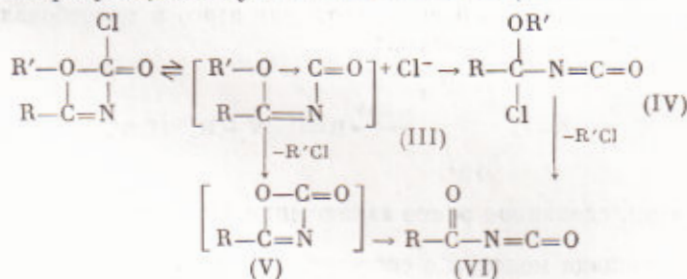
В и.к. спектре II б помимо интенсивных полос поглощения групп $\text{C}=\text{N}$ (1640 cm^{-1}) и $\text{C}=\text{O}$ (1760 cm^{-1}) содержится полоса поглощения слабой интенсивности $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ -группы при 2252 cm^{-1} . Одновременное присутствие этих полос в подобного рода соединениях Самарай и другие ⁽¹³⁾ объясняют существованием таутомерного равновесия:



которое аналогично известному случаю равновесия α -галогензамещенных изоцианатов ⁽¹⁴⁾:



Однако, на наш взгляд, нельзя исключить и возможность существования N-хлоркарбонилиминоэфиров в виде переходного «ониевого» комплекса III, который, вероятно, превращается в изоцианат IV или распадается до нестойкой циклической таутомерной формы ацилизоцианата V, в свою очередь изомеризующейся в устойчивый VI по общей схеме:



Экспериментальная часть

N-Триэтилсилил-ацетиминоэтиловый эфир $\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)=\text{NSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (Ia). К раствору, содержащему эквимольные количества ацетиминоэтилового эфира и триэтиламина в абсолютном бензоле, прибавляют при перемешивании триэтилхлорсилан и по окончании слабозкотермической реакции кипятят 2 часа при перемешивании. Затем реакционную смесь охлаждают, отфильтровывают солянокислый триэтиламин и фильтрат перегоняют. Выход Ia составляет 68,2%. Соединение полу-

чается в виде бесцветной жидкости с т. кип. $54-55^{\circ}$ (2 мм рт. ст.), n_D^{20} 1,4412, d_4^{20} 0,8606, MR_D 61,81 (вычислено MR_D 61,57). Вычисленное содержание С, Н и Si соответствует бруттоформуле $C_{10}H_{23}NOSi$. Солянокислый триэтиламин выделен в количестве 93,5% от теоретического.

N-Триметилсилил-бензиминометиловый эфир $C_6H_5C(OCH_3) = NSi(CH_3)_3$ (I6). Аналогично приведенному выше, нагреванием в течение 2 час. эквимолярных количеств бензиминометилового эфира, триэтиламина и триметилхлорсилана в абсолютном бензоле при температуре кипения раствора получен I6 с выходом 92%; т. кип. 60° (2,5 мм рт. ст.), n_D^{20} 1,5031, d_4^{20} 0,9595, MR_D 63,88 (вычислено MR_D 64,13). Вычисленное содержание С, Н и Si соответствует брутто-формуле $C_{11}H_{17}NOSi$.

Взаимодействие N-силилзамещенных иминоэфиров с фосгеном. Соединение I6 в количестве 0,13 мол. при перемешивании и охлаждении до $\sim -40^{\circ}$ прибавляют к раствору 0,15 мол. фосгена и 100 мл. абсолютного эфира. Затем температуру повышают до комнатной, реакционную смесь фильтруют от образовавшегося осадка и фильтрат выдерживают в вакууме водоструйного насоса, собирая легколетучие фракции в охлаждаемой ловушке. При повторной перегонке конденсата из ловушки на ректификационной колонке выделен триметилхлорсилан с т. кип. $57-58^{\circ}$. Остаток после отгонки легколетучих дополнительно выдерживают в течение 1 часа при $\sim 20^{\circ}$ в вакууме при 1—2 мм рт. ст., получая N-хлоркарбонил-бензиминометиловый эфир (II6) в виде подвижной светло-коричневой жидкости с n_D^{20} 1,5508.

Полученный эфир II6 нагревали в двухгорлой колбе с обратным холодильником, соединенной с газометром. При 110° начинается выделение газа, которое при $120-140^{\circ}$ проходит очень энергично и заканчивается в течение нескольких минут. По окончании газовыделения остаток перегоняли вначале при атмосферном давлении и затем повторно в вакууме. Выделен бензоилизоцианат с т. кип. $205-207^{\circ}/760$ мм (52/3 мм) и n_D^{20} 1,4530 (лит. данные: т. кип. $204-205,5^{\circ}/724$ мм). Собранный в газометре газ идентифицирован хроматографически как хлористый метил.

Иминоэфир Ia растворяют при $\sim 20^{\circ}$ в абсолютном эфире и, перемешивая, пропускают ток газообразного фосгена до прекращения его поглощения (реакция экзотермична, требуется охлаждение). Затем реакционную смесь фильтруют и отгоняют эфир в небольшом вакууме при $\sim 20^{\circ}$. Дальнейшей перегонкой остатка при атмосферном давлении, сопровождающейся выделением хлористого этила и полимеризацией части продукта, получают ацетилизацианат (выход 28,2%) с т. кип. $80-81^{\circ}$ (лит. данные: т. кип. $80-80,3^{\circ}/737$ мм) и триэтилхлорсилана (выход 86%) с т. кип. $145-146^{\circ}$, n_D^{20} 1,4313 (лит. данные: т. кип. $144,7^{\circ}/762$ мм; n_D^{20} 1,4320).

Пиролиз N-силилзамещенных иминоэфиров. Пропускали 7,7 г I6 в течение часа в атмосфере сухого N_2 через нагретую до 400° полую кварцевую трубку длиной 20 см и диаметром 10 мм. Образующиеся продукты улавливали в охлаждаемом до -70° приемнике. Разложение протекает без осмоления. При перегонке конденсата, помимо частичного неразложившегося исходного I6, выделены: триметилметоксисилан (т. кип. 56° , n_D^{20} 1,3680; лит. данные: т. кип. $56-57^{\circ}$, n_D^{20} 1,3678), бензонитрил (т. кип. $191-192^{\circ}$, n_D^{20} 1,5289; лит. данные: т. кип. 190° , n_D^{20} 1,5288).

Аналогично при пропускании Ia через нагретую до 420° кварцевую трубку выделены: ацетонитрил (т. кип. $81-82^{\circ}$, n_D^{20} 1,3450; лит. данные: т. кип. $81-82^{\circ}$, n_D^{20} 1,3460); триэтилэтоксисилан (т. кип. $155-156^{\circ}$, n_D^{20} 1,4138; лит. данные: т. кип. $154-155^{\circ}$, n_D^{20} 1,4140) и исходное соединение Ia. При нагревании образцов Ia или I6 в течение 3 час. при $200-210^{\circ}$ легколетучие соединения не образуются, а при перегонке были полностью выделены исходные соединения.

Поступило
27 XI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, ЖОХ, 39, 2598 (1969).
² В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, ДАН, 190, № 1, 110 (1970).
³ В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, В. Ф. Миронов, Франц. пат. 1563380 (1969) с приоритетом от 1967. ⁴ В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, II Congr. international sur la Chimie des composés organiques du silicium, Bordeaux, 1968, p. 136. ⁵ В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, Тез. докл. VI конфер. по химии и применению кремнийорганических соединений, Тбилиси, М., 1968, стр. 51. ⁶ В. П. Козюков, Кандидатская диссертация, М., 1969.
⁷ В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, ДАН, 181, № 1, 115 (1968).
⁸ В. Д. Шелудяков, Ф. Н. Вишневецкий и др., ЖОХ, 39, 810 (1969). ⁹ В. Ф. Миронов, В. П. Козюков и др., Авт. свид. 239 945 от 1967, Бюлл. изобр. № 12 (1969).
¹⁰ В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, ЖОХ, 39, 220 (1969).
¹¹ В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, ДАН, 192, № 5, 1056 (1970). ¹² В. Ф. Миронов, И. Г. Джуриная, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 75. ¹³ Л. И. Самарай, В. П. Белая и др., Журн. орг. хим., 4, в. 4/1, 720 (1968); Л. И. Самарай, В. П. Белая и др., Журн. орг. хим., 6, в. 1, 85 (1970). ¹⁴ H. H. Schmidt, Angew. Chem., 74, 848 (1962).