

УДК 547.245+547.235

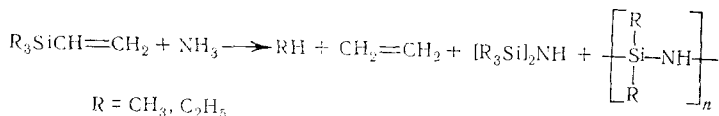
ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН, И. А. ГРУШЕВЕНКО,
В. Н. ПЕРЧЕНКО, Г. Л. КАМНЕВА, М. Э. КУЗОВКИНА

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ И АММИАКА К ВИНИЛСИЛАНАМ

Реакция нуклеофильного присоединения гетероциклических аминов к винилсиланам является удобным одностадийным методом синтеза кремнийорганических аминов. Реакция осуществляется в присутствии щелочных металлов, амидов и N-металлированных аминов и приводит к образованию третичных кремнийорганических аминов практически с количественными выходами (¹, ²). Попытки осуществить синтез первичных и вторичных кремнийорганических аминов показали, что первичные кремнийорганические амины данным методом получить нельзя, а образование вторичных сопровождается рядом побочных реакций, приводящих к газообразным продуктам и силиминам.

В настоящей работе на основе экспериментальных данных обсуждаются вопросы, связанные с особенностями реакции присоединения аминов к винилсиланам, и возможные пути расщепления связей кремний—углерод. В реакции присоединения исследованы аммиак, *n*-пропил- и *n*-бутил-амины, диэтиламин, триметилсилилбутиламин и гексаметилдисилазан. Аммиак в присутствии Li, Na, K, NaNH₂, NaN в интервале температур 20–140° взаимодействует с триметил- и триэтилвинилсиланами, однако выделить первичные кремнийорганические амины из реакционной смеси не удастся. Выделенные продукты дают основание полагать, что в процессе реакции происходит разрушение связи Si—C с образованием газообразных продуктов — метана или этана и этилена, ди- и полисилазанов



Присутствие этих продуктов указывает на сложный характер химических превращений и не исключает образования первичных кремнийорганических аминов, которые могут распадаться в дальнейшем.

В отличие от аммиака алифатические амины взаимодействуют с винилсиланами в присутствии N-металлированных аминов в качестве катализаторов с образованием соответствующих кремнийорганических аминов с невысокими выходами (²). Дальнейшие эксперименты показали, что первичные алифатические амины присоединяются к триметилвинилсилану с образованием вторичных кремнийорганических аминов с выходом, не превышающим ~40%. Наряду с триметил-β-(аминоэтил)-силанами были идентифицированы силимины и газообразные продукты, которые содержат метан и этилен:

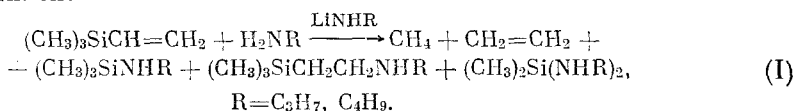


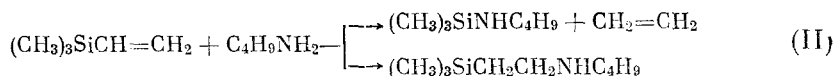
Таблица 1

Амин/ силан, моль	Катали- затор, моль	ТГФ, моль	Про- дож., час.	Выход (CH ₃) ₃ SiCH ₂ CH ₂ NHC ₄ H ₉ , %	Конверсия (CH ₃) ₃ SiCH=CH ₂ , %
1,1	0,1	2	5	17,5	32
3,0	0,1	—	5	34	55
5,0	0,1	—	5	39	60
3,0	0,1	—	30	20	80
3,0	0,5	—	5	17	60

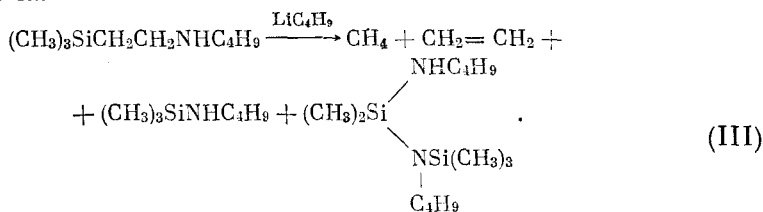
Данные типичных опытов присоединения *n*-бутиламина к триметилвинилсилану в разных условиях ($t = 60^\circ$), приведенные в табл. 1, указывают на то, что условия проведения реакции присоединения в значительной степени влияют на глубину превращения и состав образующихся продуктов. Максимальные выходы триметил-β-(*n*-бутиламиноэтил)-силана получены при молярных отношениях амин:силан более 3. Интересно, что наряду с продуктами, приведенными на схеме (I), в реакционной смеси остается не вошедший в реакцию триметилвинилсилан. С увеличением продолжительности реакции возрастает общая конверсия триметилвинилсилана за счет образования ди- и полисилазанов и снижается содержание в реакционной смеси триметил-β-(*n*-бутиламиноэтил)-силана. К снижению выхода продукта присоединения приводит и увеличение количества органического амида в реакционной смеси. Основными продуктами реакции в этом случае являются триметилсилилбутиламин и этилен.

В идентичных условиях триметилсилилбутиламин и гексаметилдисилазан в реакцию с триметилвинилсиланом не вступают.

Вторичный алифатический амин — диэтиламин в тех же условиях образует продукт присоединения с ~90% выходом. Вместе с тем введение в реакционную смесь силилированных аминов резко снижает выход продуктов присоединения вторичного амина к триметилвинилсилану. Полученные экспериментальные данные, а также факт выделения этилена с самого начала реакции позволяют представить протекание реакции с первичным амином по двум направлениям: с расщеплением связи кремний—углерод и образованием продуктов присоединения



Образование метана и диаминодиалкилсиланов следует отнести за счет вторичных превращений образовавшегося реакционноспособного вторичного триметил-β-(*n*-бутиламиноэтил)-силана, поскольку установлено ⁽³⁾, что вторичный кремнийорганический амин (CH₃)₃SiCH₂CH₂NHC₄H₉ при обработке бутилом лития (0,2 моля) при нагревании претерпевает превращения с выделением метана, этилена, триметилсилилбутиламина и диметилдиаминосилана:



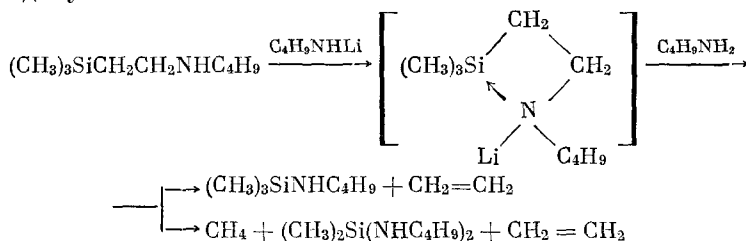
Характер выделенных продуктов позволил предположить протекание реакции через образование переходного циклического комплекса ⁽⁴⁻⁶⁾. Расщепление связей кремний—углерод в таких комплексах может происходить как в карбофункциональном радикале, так и с отщеплением метильного радикала и промежуточным образованием 1,1-диметил-2-бутил-1-сила-2-азациклобутана. Образующийся силазациклобутан, по-видимому,

Таблица 2

Соединение	Т. кип., °C (мм)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR	Мол. вес.	Si, %	N, %
$(CH_3)_3SiCH_2CH_2NHC_3H_7$	167—169	1,4250	0,7837	51,86 52,44	151 159	16,95 17,61	8,25 8,80
$(CH_3)_3SiCH_2CH_2NHC_4H_9$	58—60(1)	1,4298	0,7882	56,60 57,06	160 173	16,20 16,20	8,17 8,08
$(CH_3)_3SiCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	66(18)	1,4280	0,7832	56,82 57,24	165 173	15,32 16,20	8,45 8,08

Примечание. Числа над чертой — найдено, под чертой — вычислено.

является напряженным циклом и должен легко разрушаться как под действием температуры (⁷), так и нуклеофильных реагентов (⁸). В условиях реакции присоединения в присутствии большого избытка первичного аммиака распад промежуточного комплекса приводит к образованию метана и диметилдибутиламиносилана



Возможность такого рода превращений подтверждается селективным образованием 1,1-диметил-2-бутил-1-силлил-2-аза-циклопентана в идентичных условиях из триметил-(*n*-бутиламинопропил)-силана при обработке его бутиллитием. В этом случае образование ненапряженного пятичленного цикла не приводит к разрушению связей кремний — углерод в присутствии нуклеофильных реагентов (³).

Проведенное исследование нуклеофильного присоединения аммиака и первичных аминов к триоргановинилсиланам показывает, что реакция протекает не однозначно и сложный характер ее обусловлен как первичными атаками сильных нуклеофильных реагентов по атому кремния, так и вторичными реакциями образующихся β-аминоэтилсиланов. Физико-химические константы и данные анализа полученных триметил-β-(аминоэтил)-силанов приведены в табл. 2.

Взаимодействие аммиака с триметилвинилсиланом. Смесь 17 г триметилвинилсилана, 10 г аммиака и 0,4 г NaN грели в автоклаве при 100° 40 час. Из реакционной смеси после фильтрации от катализатора и фракционирования получено 4,2 г (15%) гексаметилдисилазана (⁹). Т. кип. 120—125°; n_D^{20} 1,4090; d_4^{20} 0,7742. Остаток 4,6 г растворили в эфире и обработали фенолом (7,5 г). Смесь выдержали сутки при комнатной температуре. После фракционирования получено 1,6 г триметилфеноксисилана (⁹), т. кип. 65—70°/16 мм; n_D^{20} 1,4781; мол. вес 170, 173 и 1,3 г фракции т. кип. 115—120°/3 мм; n_D^{20} 1,5295; d_4^{20} 1,0532, что соответствует неочищенному диметилдифеноксисилану (⁹). Летучие продукты идентифицированы методом г.ж.х., как метан и этилен.

Триметил-β-(*n*-бутиламиноэтил)-силан. Из 33,4 г *n*-бутиламина, 16 мл (0,015 г-мол) литийбутила в гептане и 15 г триметилвинилсилана по методике (²) (продолжительность реакции 5 час., температура 60°) получено: 1) 5,9 г (39,4%) не вошедшего в реакцию триметилвинилсилана (установлено методом г.ж.х.); 2) 3,15 г (14,5%) триметил-

сп.н-бутиламина (⁹) т. кип. 134–136°, n_D^{20} 1,4298, d_4^{20} 0,7660; 3) 8,84 г (34%) триметил-β-(н-бутиламиноэтил)-силана, т. кип. 58–60°/1 мм; n_D^{20} 1,4298; d_4^{20} 0,7882; 4) 2,18 г (7,2%) диметил-бис-(н-бутиламино)-силана (¹⁰), т. кип. 86–88°/11 мм; n_D^{20} 1,4300; d_4^{20} 0,8121.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
5 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. С. Наметкин, В. Н. Перченко, И. А. Грушевенко, ДАН, 158, № 2, 404 (1964). ² Н. С. Наметкин, В. Н. Перченко, И. А. Грушевенко, ДАН, 167, № 1, 106 (1966). ³ Н. С. Наметкин, И. А. Грушевенко и др., ДАН, 207, № 4 (1972). ⁴ R. W. Bott, C. Eaborn, B. M. Rushton, J. Organomet. Chem., 3, 455 (1965). ⁵ A. G. Brook, In: Advances in Organometallic Chemistry, 7, N. Y.—London, 1968, p. 95. ⁶ А. К. Прокофьев, В. И. Брегадзе, О. Ю. Охлобыстин, Усп. хим., 39, 412 (1970). ⁷ Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, В. И. Завьялов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1448. ⁸ Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин и др., ДАН, 161, 358 (1965). ⁹ V. Bazant, V. Chvalovsky, J. Rathousky, Organosilicon Compounds, Prague, 1965. ¹⁰ R. Nagel, H. W. Post, C. Tamborski, J. Org. Chem., 16, 1768 (1951).