

УДК 547.711

ХИМИЯ

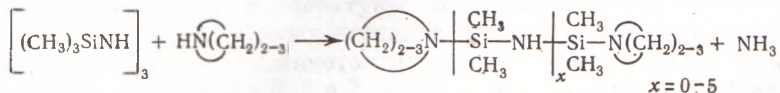
Г. А. СЫТОВ, Л. Е. ЛЕДИНА, В. В. СУЛИМА, А. М. КРАПИВИН,
В. Н. ПЕРЧЕНКО, член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН

СИНТЕЗ СИЛИЛИРОВАННЫХ ЭТИЛЕНИМИНОВ И ТРИМЕТИЛЕНИМИНОВ РЕАКЦИЕЙ ПЕРЕАМИНИРОВАНИЯ СИЛАЗАНОВ

Известные методы синтеза N-силилированных гетероциклических соединений, обычно применяемые на практике, заключаются в обработке органогаалоидсиланов гетероциклическими соединениями в присутствии акцепторов галоидоводородных кислот; в проведении реакции замещения по связи кремний — водород органогидросиланов, содержащих ароматические или алкоксильные радикалы в присутствии катализаторов. Эти методы синтеза осложняются побочными реакциями гетероциклов с образующимися во время реакции галоидоводородными кислотами или их солями, что приводит к образованию полимерных продуктов, и трудностями синтеза органогидросиланов (¹⁻⁸).

Исследования этиленимина и триметиленимина в реакции замещения с органогидросиланами показали их исключительно высокую реакционную способность по сравнению со вторичными алифатическими и ароматическими аминами (⁹). Это давало основания исследовать их для синтеза N-силилированных этилениминов и триметилениминов в реакции переаминирования. Реакция переаминирования является обратимой и для сдвига равновесия в сторону образования целевого продукта (силамина) необходим отвод из реакционной смеси одного из аминов (³). Оптимальные результаты получены в случае использования в реакции аминов с разными температурами кипения. Следует отметить, что реакция протекает легко только в случае применения первичных аминов, со вторичными аминами реакция не проходит даже в присутствии катализаторов или идет с незначительными выходами (^{1, 3, 10}). Исследование этиленимина и триметиленимина в реакции переаминирования с гексаметилдисилазаном, тетраметилдисилазаном, гексаметилциклотрисилазаном показало, что применение катализаторов приводит к образованию полимерных продуктов. Однако высокая реакционная способность этиленимина и триметиленимина позволяет осуществить реакцию переаминирования в отсутствие катализаторов. Максимальные выходы N-силилированных иминов получаются при 5—10-кратном избытке иминов и температуре 50—80°С. В этих условиях с выходом 70% образуется N-триметилсилилэтиленимин (т.кип. 94,5—96°, d_4^{20} 0,8000, n_D^{20} 1,4120) и порядка 60% N-триметилсилилтриметиленимина (т.кип. 114—116°, d_4^{20} 0,8085, n_D^{20} 1,4201).

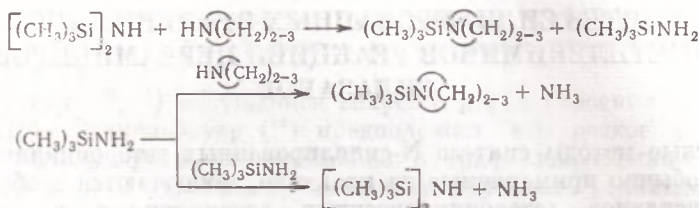
Использование в реакции переаминирования гексаметилциклотрисилазана привело к образованию ряда продуктов, содержащих в качестве концевых функциональных групп трех- и четырехчленные гетероциклы.



Реакция осуществлялась в том же температурном интервале, что и описанная выше, однако изменение молярных соотношений реагирующих веществ в определяющей степени влияет на характер конечных продук-

тов. Следует отметить, что в результате реакции переаминирования образуются линейные олигосилазаны, содержащие 4 и 5 силизанных звеньев. Образование олигомеров с числом силизанных звеньев, превышающим содержание их в исходном циклотрисилазане, характерно для опытов, где использовались эквимолекулярные отношения реагирующих веществ.

Полученные данные указывают на то, что реакция переаминирования является сложным процессом, где осуществляются параллельно-последовательные реакции замещения и конденсации.



В случае циклосилазанов реакция приводит к образованию олигомеров линейного строения с числом силизанных звеньев больше трех. Увеличение содержания в реакционной смеси имина приводит к образованию продуктов меньшего молекулярного веса. Изменяя молярные отношения исходных реагентов, можно регулировать состав конечных продуктов реакции. По-видимому, при молярных отношениях, равных 8–10, возможно образование бисиминозамещенного силана. Выделенный из реакционной смеси диметил-N-этилениминоаминосилан (т. кип. 50°/48 мм, d_4^{20} 0,9089, n_D^{20} 1,4530) является хорошей иллюстрацией обсуждаемого направления химических превращений в реакции переаминирования и объясняет необходимость применения больших избытков иминов для эффективного синтеза силилированных гетероциклов.

Полученные данные указывают на то, что предлагаемая реакция является эффективным препаративным методом синтеза N-силилированных трех- и четырехчленных гетероциклов, имеющих высокую реакционную способность связей кремний — азот и связей в напряженных циклах.

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

Поступило
5 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. H. Langer, S. Connell, J. Wender. J. Org. Chem., 23, 50 (1958).
- ² O. Mjorne, Svensk. Kem. Tidskr., 62, 120 (1950); Chem. Abstr., 9342, 1950.
- ³ L. Tansjo, Acta chem. scand., 13, 29 (1959). ⁴ L. Birkofer, A. Ritter, Chem. Ber., 93, 424 (1960); L. Birkofer, P. Ritter, A. Ritter, Chem. Ber., 93, 2804 (1960). ⁵ O. J. Scherer, M. Schmidt, Chem. Ber., 98, 2243 (1965). ⁶ С. З. Ивин, В. К. Промоненков, Т. В. Конопцова, ЖОХ, 37, 1681 (1967).
- ⁷ R. Fessenden, D. F. Crowe, J. Org. Chem., 25, 598 (1960). ⁸ J. Heyna, A. V. Bauer, Ger. Pat. 834990; Chem. Abstr., 51, 14819 (1957). ⁹ Н. С. Наметкин, В. Н. Перченко, Л. Г. Баталова, ДАН, 158, 660 (1964). ¹⁰ R. Fessenden, D. F. Crowe, J. Org. Chem., 26, 4638 (1961).