

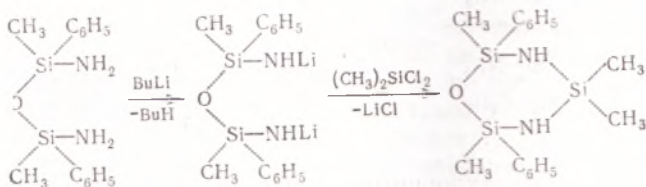
Академик К. А. АНДРИАНОВ, А. Б. ЗАЧЕРНЮК, Е. А. ЖДАНОВА

НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ МЕТИЛФЕНИЛСПИРОСИЛАЗАНОВ И СИЛАЗАОКСАНОВ

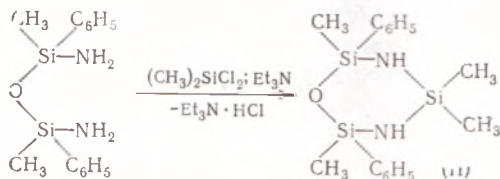
В настоящее время отсутствуют данные по исследованию реакций циклизации диаминосилоксанов, диаминосилазанов и их литиевых производных с органохлорсиланами. Описанные в литературе методы, основанные на взаимодействии органохлорсиланов с литиевыми производными органобис-(алкиламино)-силанов и силазанов, позволяющие получить только N-метилзамещенные органоциклосилазаны (¹, ²). Между тем исследование указанных реакций может открыть путь к разработке методов синтеза различных органоциклосилазаоксанов и органоспиросилазаоксанов с заданным сочетанием силоксановых и силазановых звеньев в цикле.

В задачу настоящей работы входило исследование возможности направленного синтеза органоспиросилазанов и силазаоксанов реакциями циклизации 1,3-диамино-1,3-диметил-1,3-дифенилдисилоксана и 1,3-диамино-1,3-диметил-1,3-дифенилдисилазана с четыреххлористым кремнием и 2,2-дихлортетрафенилциклотрисилоксаном.

С целью возможности циклизации нами была исследована конденсация 1,3-диамино-1,3-диметил-1,3-дифенилдисилоксана (I) с диметилдихлорсиланом. Было показано, что обработка I бутиллитием в гептане при пониженных температурах ($-60 \div -70^\circ$) с последующим разложением образовавшегося литиевого производного диметилхлорсиланом приводит к образованию смешанных метилфенилциклотрисилазаоксанов. Фракционированием был выделен с хорошим выходом 2,2,4,6-тетраметил-4,6-дифенилциклотрисила-1,3-диаза-5-оксан (II).

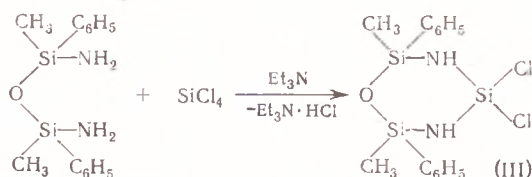


Аналогичный результат был получен и при конденсации I с диметилдихлорсиланом в присутствии триэтиламина. Выход II в этом случае составлял 66%:



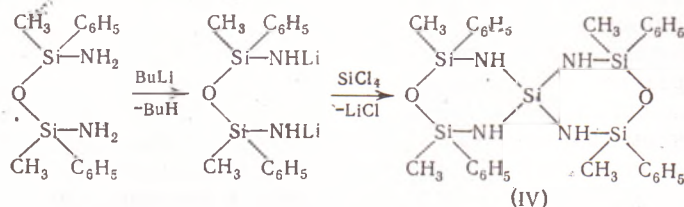
При взаимодействии I с четыреххлористым кремнием в соотношении 1 : 1 в присутствии избытка триэтиламина образуется циклосилазаоксан III,

содержащий два атома хлора у кремния:



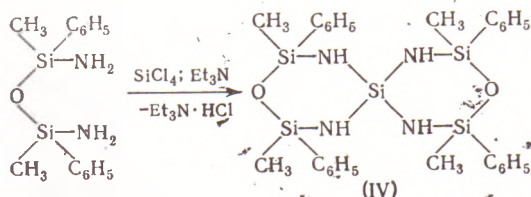
Соединение III является исключительно лабильным и полностью разлагается при попытке его перегонки и при длительном стоянии.

Для получения органоспиробициклических силазаоксанов нами проведена конденсация четыреххлористого кремния с литиевым производным I в мольном отношении 1 : 2 и было показано, что эта реакция протекает в направлении спироциклизации:

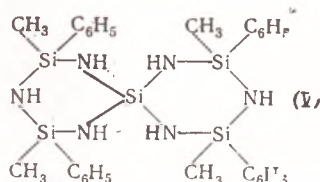


Продукты реакции почти целиком перегоняются в высоком вакууме. Фракция с т. кип. 212–230° представляет собой 2,4,8,10-тетраметил-2,4,8,10-тетрафенилспиро-(5,5)-пентасила-1,5,7,11-тетрааза-3,9-диоксан (IV), выход которого в этой реакции довольно высокий — 35%.

Реакция I с четыреххлористым кремнием в присутствии акцептора также приводит к образованию спиробициклических соединений, но требует более жестких условий проведения процесса. Этим, вероятно, объясняется более низкий выход IV — всего 15%.

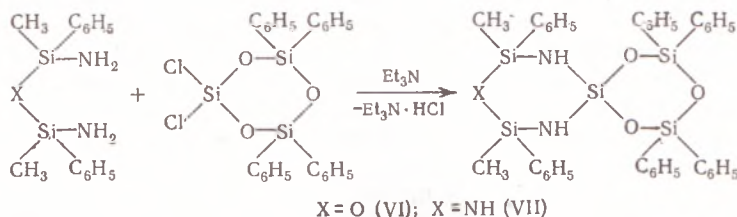


Циклизация четыреххлористого кремния и 1,3-диамино-1,3-диметил-1,3-дифенилдисилазана в присутствии триэтиламина приводит к образованию спиросилазанов. Перегонкой был выделен 2,4,8,10-тетраметил-2,4,8,10-тетрафенилспиро-(5,5)-пентасилазан (V):



Конденсацией 1,3-диамино-1,3-диметил-1,3-дифенилдисилоксана и 1,3-диамино-1,3-диметил-1,3-дифенилдисилазана с 2,2-дихлортетрафенилциклотрисилоксаном в диэтиловом эфире были получены с хорошими выходами смешанные силазаоксан-силоксановый (VI) и силазан-силоксано-

вый (VII) спиробидиклы:



Строение всех синтезированных циклических и спирановых соединений подтверждено данными элементного анализа, определением молекулярного веса и изучением и.-к. спектров и спектров п.м.р. (табл. 1).

Таблица 1

Свойства синтезированных соединений

	Сtereo-форма	Брутто-формула	Т. пл., °C	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Молекулярный вес	δ_{CH_3} , м. д.	Элементарный состав, %					Общий выход, %
							C	H	N	Si	Cl	
II	цис транс	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{ON}_2\text{Si}_3$	— 63—63,5	172—174 (6)	342	0,018	56,1	7,0	8,0	23,4	—	66
					345	0,187	55,7	7,0	8,1	23,4		
					—	0,40	—	—	—	—		
					—	0,072	—	—	—	—		
III	цис транс	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{ON}_2\text{Cl}_2\text{Si}_3$	80—82 —	—	—	0,532	43,5	4,9	7,5	21,5	18,9	10
					386	0,455	43,6	4,7	7,3	21,9	18,4	
IV	транс	$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{N}_4\text{Si}_5$	— 134—136	212—230 (0,02)	540	—	—	—	—	—	—	35
					601	0,188	55,9	6,1	9,3	23,4	—	
V	транс	$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{Si}_5$	— 209—209,5	250—280 (0,01)	613	—	—	—	13,6	—	—	47
					599	0,343	56,1	6,4	14,0	23,4	—	
VI	цис транс	$\text{C}_{38}\text{H}_{58}\text{O}_4\text{N}_2\text{Si}_5$	— 134—135	265—270 (0,02)	707	0,475	62,8	5,3	3,8	19,2	—	28
					727	0,350	62,8	5,3	3,9	19,3	—	
VII	цис транс	$\text{C}_{38}\text{O}_{39}\text{O}_2\text{N}_2\text{Si}_5$	170—120,5 —	299—304 (0,02)	716	0,475	62,6	5,5	5,2	19,3	—	48
					726	0,340	62,8	5,4	5,8	19,3	—	

* Примечание. Над чертой приведены найденные значения, под чертой — вычисленные.

Циклическая структура этих соединений доказывается отсутствием в и.-к. спектрах полос поглощения 3400 и 3480 см^{-1} , характерных для первичных аминогрупп в исходных аминах. В то же время присутствуют все полосы поглощения, соответствующие скелетным колебаниям группировок Si—N—Si и Si—O—Si в шестичленных циклах: максимум поглощения $925\text{—}940 \text{ см}^{-1}$, характерный для валентных колебаний Si—N—Si -связи, полосы в области $1170\text{—}1180$ и 3390 см^{-1} , отвечающие соответственно деформационным и валентным колебаниям NH -групп. В спектре тримера II присутствует полоса 1010 см^{-1} , а в спирах IV, VI и VII — дублет 1020 и 1040 см^{-1} , характерные для асимметричных валентных колебаний силоксановой связи в шестичленных циклах. Такой же дублет наблюдается и в спектре хлорпроизводного III. Особенностью спектра III является смещение полосы поглощения, соответствующей валентным колебаниям NH -связи, в сторону меньших значений волновых чисел (3360 см^{-1}) по сравнению с остальными циклами и появление широкой полосы в области 3160 см^{-1} , что, вероятнее всего, обусловлено частичной ассоциацией NH -групп с атомами хлора.

За исключением III, все описанные соединения отделялись от высших фракций перегонкой в высоком вакууме в виде жидких (II—V) или высоковязких (VI, VII) продуктов, представляющих собой статистические смеси геометрических изомеров, чем, вероятно, объясняется широкий интервал температур кипения каждого из соединений.

Полученные циклы II, III, VI и VII образуются в виде смеси двух изомеров. Спироциклы IV и V, подобно полученным ранее аналогичным спиросилоксанам⁽³⁾, образуются в виде смеси четырех изомеров. Изучение спектров п.м.р. подтвердило сделанные теоретические выводы. Так, в спектре цикла II наблюдается пять сигналов метильных протонов, соответствующих цис- и транс-изомерам (табл. 1). Наличие трех сигналов для цис- и двух для транс-изомера связано с числом неэквивалентных метильных протонов в этих соединениях: в цис-изомере в зависимости от взаимного расположения метильных и фенильных групп можно выделить три типа метильных протонов, а в транс-изомере — два. То же было ранее установлено и для соответствующего силоксанового цикла⁽⁴⁾.

В спектрах п.м.р. соединений III, VI и VII присутствует по два сигнала метильных протонов, соответствующих цис- и транс-изомерам. Известно⁽⁵⁾, что в подобных системах сигналы протонов цис-ориентированных метильных групп по отношению к фенильным смещены в более сильное поле по сравнению с сигналами протонов транс-метильных групп, вследствие разных вкладов в экранирование, обусловленных кольцевыми токами фенильных групп при разных взаимных ориентациях фенильных и метильных групп. Этот факт позволил отнести сигналы с химическими сдвигами $\delta=0,475$ и $\delta=0,475$ м.д. к цис-изомерам, а сигналы с $\delta=0,350$ и $\delta=0,340$ м.д. к транс-изомерам VI и VII соответственно. Аналогично, сигнал с $\delta=0,532$ был отнесен к цис-, а сигнал с $\delta=0,455$ м.д. к транс-изомеру цикла III.

Интересно отметить, что спектры п.м.р. соединений VI и VII имеют одинаковые химические сдвиги сигналов метильных протонов, что говорит о том, что экранирование метильных групп в этих циклах зависит только от их ориентации относительно фенильных групп.

Так как расшифровка спектров п.м.р. спиробициклов IV и V значительно затруднена из-за наличия большого числа сигналов метильных протонов четырех возможных стереоизомеров, мы пытались разделить полученные смеси. В результате при перекристаллизации из гептана удалось выделить в каждом случае только один изомер в кристаллическом виде. Спектры этих изомеров содержали по одному сигналу метильных протонов с химическими сдвигами $\delta=0,185$ и $\delta=0,343$ м.д. для IV и V соответственно, что характерно для транс-изомеров, содержащих только один тип метильных протонов в молекуле.

Перекристаллизация остальных смесей из гептана, кроме цикла III, также привела к выделению лишь одной изомерной формы в кристаллическом виде. Контроль конфигурационной чистоты выделенных кристаллических продуктов проводился также с помощью спектроскопии п.м.р. Было найдено, что в случае цикла II после многократной перекристаллизации из гептана был получен в чистом виде транс-изомер, так как его спектр имел два сигнала метильных протонов ($\delta=0,072$ и $\delta=0,336$ м.д.). Подобным образом было установлено, что из смеси изомеров цикла VI при перекристаллизации выделялся транс- ($\delta=0,350$ м.д.), а для цикла VII — цис-изомер ($\delta=0,475$ м.д.).

В случае синтеза цикла III непосредственно из реакционной массы выпадают игольчатые кристаллы, имеющие в спектре п.м.р. сигнал метильных протонов с $\delta=0,532$ м.д., что соответствует цис-изомеру.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
18 VII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ U. Wannagat, R. Braun, J. Organomet. Chem., 26, 321 (1971). ² U. Wannagat, O. Smvekov, R. Braun, Monats. Chem., 100, 1916 (1969). ³ R. A. Андрианов, А. Б. Зачернюк, Б. Д. Лаврухин, ДАН, 207, № 3, 593 (1972). ⁴ А. Г. Кузнецова, Н. П. Телегина и др., ЖОХ, 42, № 8, 1756 (1972). ⁵ H. J. Hicton, A. Holt et al., J. Chem. Soc. C, 1966, 149.