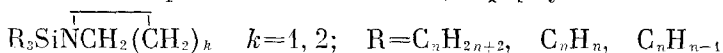


Член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН, Л. Е. ЛЕДИНА,
В. Н. ПЕРЧЕНКО, Л. Г. БАТАЛОВА

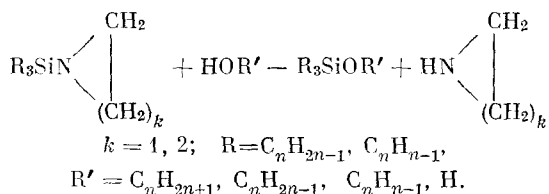
**РЕАКЦИИ ОРГАНОСИЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭТИЛЕНИМИНА
И ТРИМЕТИЛЕНИМИНА, СОДЕРЖАЩИХ СВЯЗИ
КРЕМНИЙ — АЗОТ**

Этиленимины и триметиленимины, содержащие функциональные группы у атома азота, представляют интерес для органического синтеза, синтеза биологически активных веществ, получения промежуточных продуктов, где функциональные группы выполняют роль «защитных», а также для синтеза разнообразных полиаминов (¹⁻³). В качестве таких функциональных групп можно рассматривать органосилильные. Благодаря особому характеру связи кремний — азот, а также возможности проведения реакций с сохранением эндоциклических связей, такие производные представляют значительный интерес. Литературные данные содержат информацию только о методах синтеза и практически полностью отсутствуют работы, посвященные исследованию химических свойств N-силилированных этилениминов и триметилениминов (⁴⁻⁷).

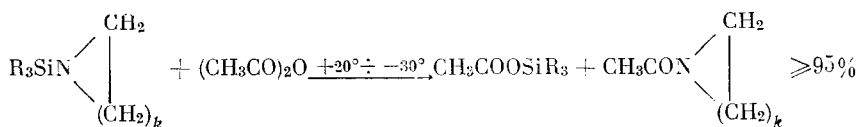
В настоящей работе исследованы химические свойства N-силилированных этилениминов и триметилениминов общей формулы



в реакциях гидролиза, алкоголиза, переаминирования, в реакциях с карбоновыми кислотами и их ангидридами, протекающие с участием связи кремний — азот. Исследованы также реакции функциональных групп органосилильных заместителей, протекающие с сохранением цикла. В процессе исследования установлено, N-силилированные этиленимины и триметиленимины ведут себя аналогично силиминам, содержащим связи кремний — азот. Так, например, с водой, спиртами алифатического, алициклического и ароматического рядов при +5, -30° С осуществляются реакции замещения у атома кремния. При этом с количественными выходами образуются соответствующие гетероциклы и дисилоксаны или алкокси-(арилокси)-силаны:

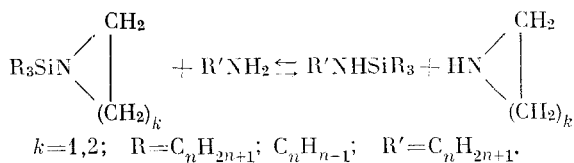


Следует отметить, что в присутствии ароматических спиртов N-силилированные гетероциклы сохраняются, тогда как известно, что ароматические спирты могут приводить к раскрытию гетероциклов и их производных (⁸). Аналогично поведение силилированных этилениминов и триметилениминов в реакциях с карбоновыми кислотами и их ангидридами. Стабильность N-силилированных гетероциклов в присутствии эквимолекулярных количеств карбоновых кислот и их ангидридов позволила предположить, что их можно использовать для N-ацилирования. Действительно, в результате реакции с ангидридами кислот образуются N-ацилпроизводные этиленимина и триметиленимины.

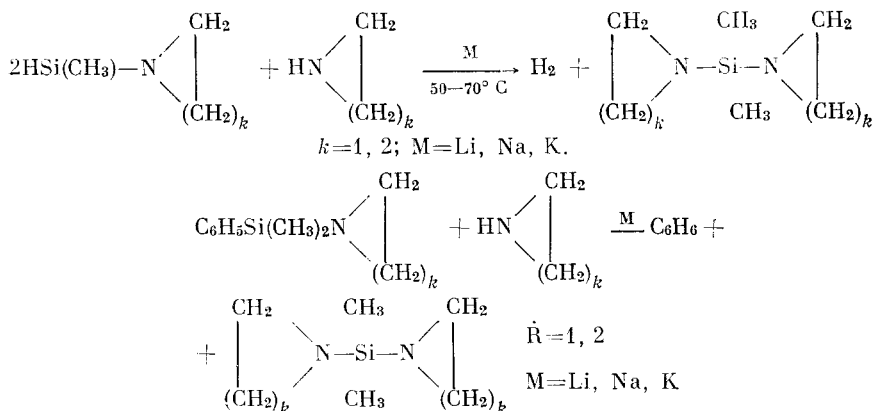


Обычно реакции этиленimina с ангидридами органических кислот протекают с образованием ряда побочных продуктов, и получение N-ацилированных гетероциклов возможно только в присутствии сильных оснований^(9, 10).

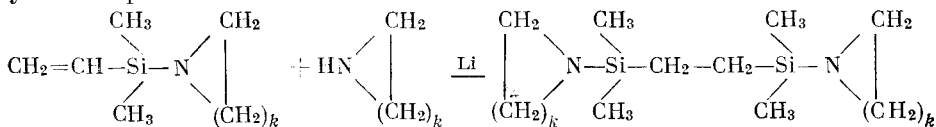
Интересны реакции N-силилированных этиленимinov и триметиленимinov с органическими аминами. Направление и характер этих реакций определяется природой аминов, органосилильных радикалов, а также присутствием в реакционной смеси щелочных металлов или их производных. Так, например, первичные алифатические амины при температуре 80° в отсутствие катализатора вступают в реакцию переаминирования, не сопровождающуюся побочными реакциями. Применение избытка амина дает возможность количественного выделения свободного гетероцикла:



Вторичные амины в этих условиях в реакцию переаминирования не вступают. Вместе с тем первичные и вторичные органические амины в присутствии щелочных металлов или их амидов вступают в реакции, протекающие с участием органосилильных радикалов. Производные с органосилильными радикалами, содержащие связи кремний—водород вступают в реакции замещения. Например:



Если же у атома кремния имеются винильные радикалы, то проведение аналогичных реакций не приводит к расщеплению связи кремний—углерод. В этом случае протекает реакция нуклеофильного присоединения по кратной связи. Эти реакции могут быть использованы для синтеза полифункциональных производных, содержащих малые гетероциклы и заместители у атома кремния:



Свойства некоторых полученных производных этиленimina и триметиленimina приведены в табл. 1.

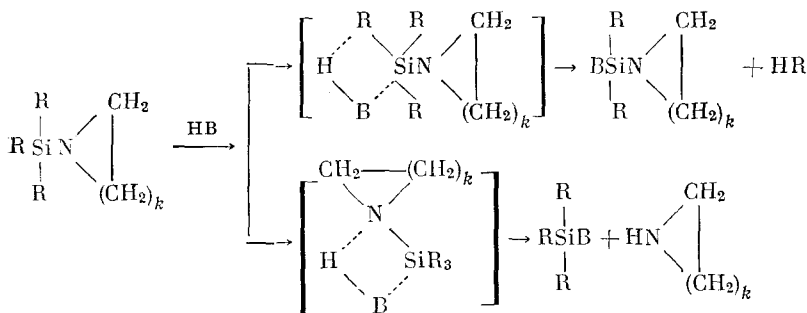
В отличие от N-замещенных трех- и четырехчленных гетероциклов, имеющих алкильные, арильные, ацильные и другие заместители, N-сили-

Таблица 1

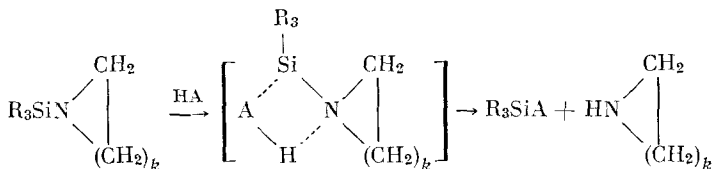
Формула	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	MR		C, %		H, %		N, %		Si, %	
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено		
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \qquad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{Si} - \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} $	44—46 (11)	0,9096	1,4445	41,58	41,34	50,57	50,70	9,72	9,86	19,98	19,72	19,63	19,72
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \qquad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{Si} - \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_2)_2 \quad \text{CH}_3 \quad (\text{CH}_2)_2 \quad (\text{CH}_2)_2 \end{array} $	68 (5)	0,9077	1,4565	51,06	50,58	56,13	56,40	10,44	10,64	16,93	16,46	16,65	16,50
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \qquad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Si} - \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{CH}_2 \end{array} $	107 (9)	0,9103	1,4689	60,39	60,57					14,44	14,14	14,32	14,14
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{O} \end{array} $	40 (20)	0,9932	1,4388	22,54	22,31	56,52	56,45	8,27	8,29	16,83	16,46		
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_2)_2 \quad \text{O} \end{array} $	82—83 (11)	1,0352	1,4682	26,21	26,96					13,50	14,13		

лированные производные этиленимина и триметиленимина позволяют проводить реакции с сохранением гетероциклов в присутствии соединений кислого характера и сильных оснований. В связи с этим N-силилированные гетероциклы можно рассматривать как системы, в которых основную роль в определении механизма реакции играет координационная ненасыщенность атома кремния. Раскрытие связей в циклических иминах классифицируется как замещение, включающее нуклеофильную атаку атома углерода, связанного с азотом (¹⁻³).

Очевидно, в силилированных производных, благодаря координационной ненасыщенности атома кремния, нуклеофильная атака осуществляется по атому Si. В результате возникают специфические переходные комплексы, распад которых определяет состав конечных продуктов реакции.



Рассматривая координационную ненасыщенность кремния как основной фактор, определяющий особенности поведения N-силилированных гетероциклов, можно легко объяснить реакции, протекающие с сохранением гетероциклов в присутствии кислых реагентов. В этом случае допустима первичная электрофильная атака по атому азота. Однако и в этом случае атом кремния является объектом нуклеофильной атаки, что приводит к реакции замещения по связи Si-N, а гетероцикл сохраняется.



Таким образом, введение органосилильных радикалов, благодаря особенностям атома кремния и связи Si-N, дает возможность синтеза ряда производных этиленимина и триметиленимина, получение которых другими методами осложняется побочными реакциями.

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

Поступило
24 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Гембицкий, Д. С. Жук, В. А. Каргин, Химия этиленимина, «Наука», 1966.
- ² O. C. Dermer, G. E. Ham, Ethyleneimine and other Aziridines, N. Y.—London, 1969.
- ³ E. Testa, A. Wittgens et al., Research Progress in Organic-biological and Medicinal Chemistry, v. 1, Milano, 1964, p. 477.
- ⁴ O. J. Scherer, M. Schmidt, Chem. Ber., v. 98, 2243 (1965).
- ⁵ Н. С. Наметкин, В. Н. Перченко, Л. Г. Баталова, ДАН, т. 158, 660 (1964).
- ⁶ J. Neupa, A. Bauer, Pat. Germ. West, 834990; 1952.
- ⁷ С. З. Ивин, В. Р. Промоненков, Г. В. Конопатова, ЖОХ, т. 37, 1681 (1967).
- ⁸ L. B. Clapp, J. Chem. Soc., v. 73, 2584 (1951).
- ⁹ С. С. Скородов, С. Г. Ершова и др., ЖОХ, т. 31, 3626 (1961).
- ¹⁰ G. D. Jones, J. Zomlefer, K. Hawkins, J. Org. Chem., v. 9, 500 (1944).
- ¹¹ М. Г. Воронков, З. И. Шабарова, ЖОХ, т. 29, 1528 (1959).
- ¹² S. H. Langer, S. Connell, J. Wender, J. Org. Chem., v. 23, 50 (1958).
- ¹³ М. Г. Воронков, ЖОХ, т. 25, 469 (1955).