

А.В. Лега,
А.С. Максимов,
А.Д. Кирилин
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КРЕМНИЙАЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

УДК 547.245

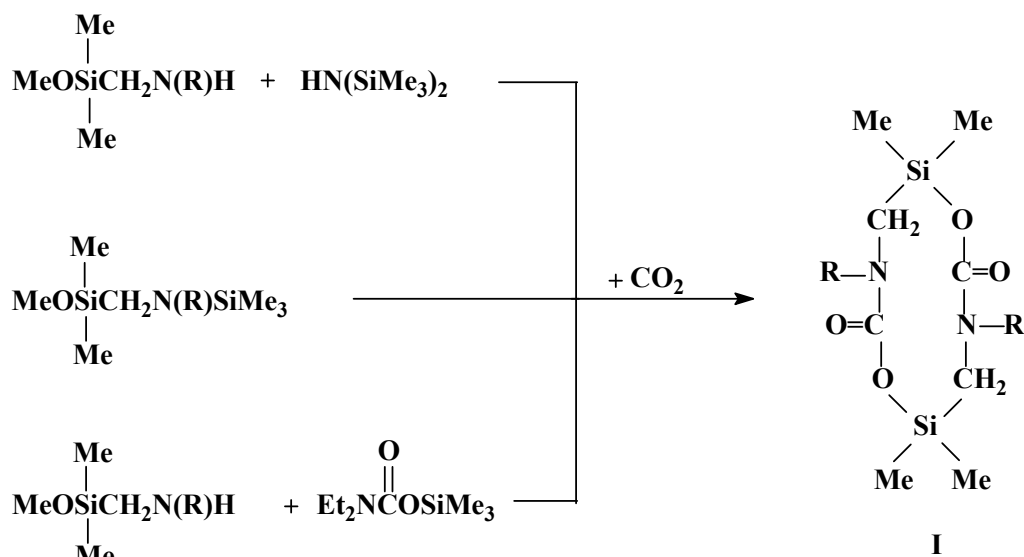
Представлены результаты изучения реакции переаминирования триметилсилилового эфира диэтилкарбаминовой кислоты карбаминосиланами. Показана возможность получения гетероциклических кремнийсодержащих продуктов, не зависимо от положения атома азота в молекуле. Установлено, что использование в этой же реакции дигидразинов приводит к образованию органических гетероциклических соединений.

Кремнийазотсодержащие органические соединения находят широкое применение в основном органическом синтезе [1, 2], в качестве вулканизирующих агентов силиконовых каучуков [3, 4] и как

биологически активные продукты [5]. Вот почему расширение областей применения этих соединений по-прежнему является актуальной задачей.

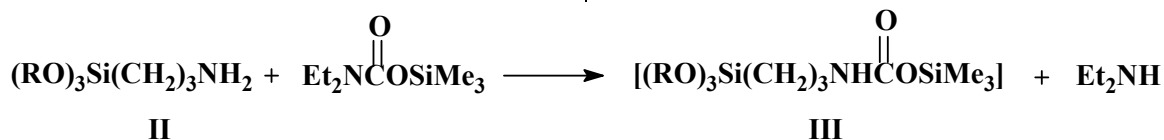
Нами изучена возможность использования кремнийазотсодержащих органических соединений в синтезе ранее неизвестных гетероциклических продуктов.

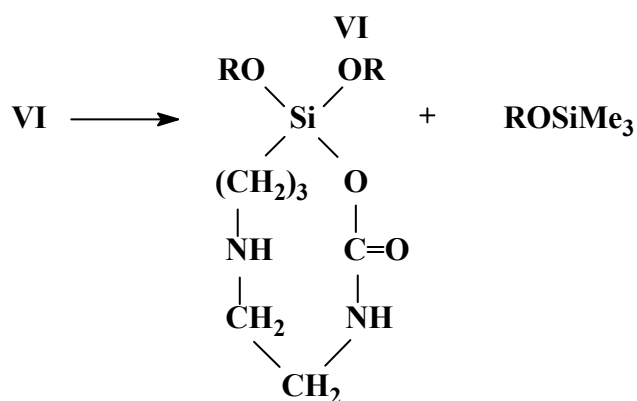
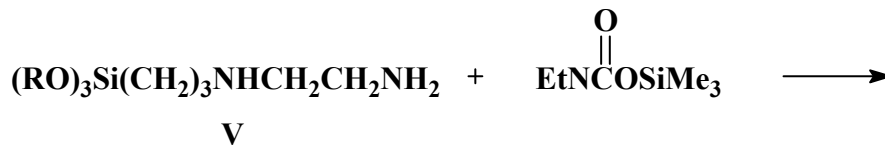
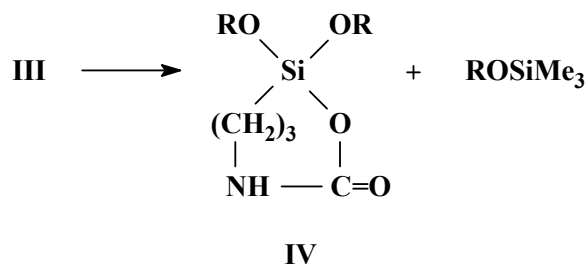
Из литературы [6, 7] известно, что применение карбаминосиланов, у которых атом азота находится в α-положении по отношению к кремнию, можно использовать при получении производных 2,5-дисилапиперазина (I)



Оказалось, что и другие карбофункциональные кремнийазотсодержащие органические продукты также могут служить исходным сырьем в синтезе гетероциклических соединений.

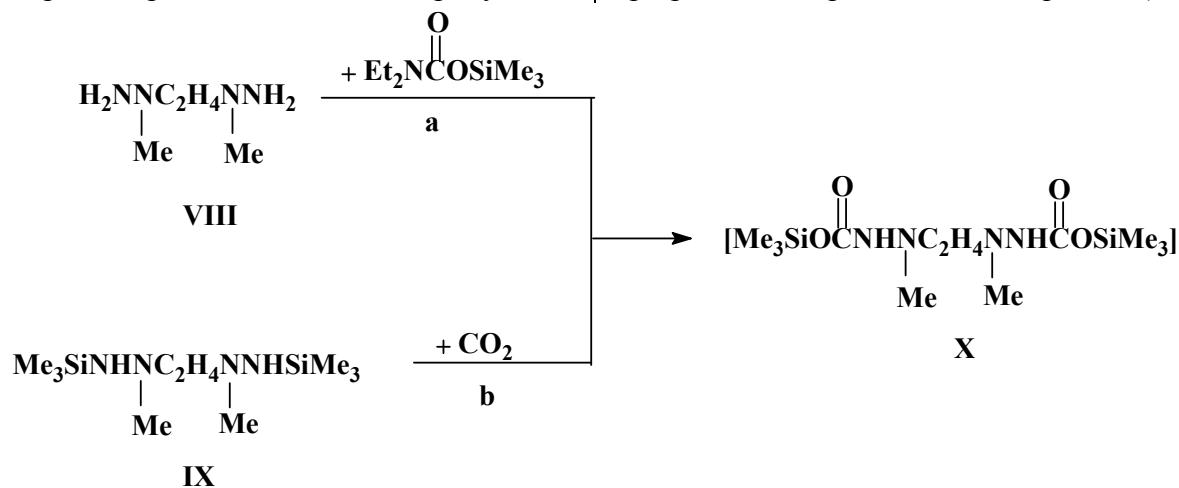
В качестве таких продуктов можно использовать амины, у которых атом азота находится в γ-положении по отношению к кремнию (II), диамины (V), а также дигидразины (VIII, IX).

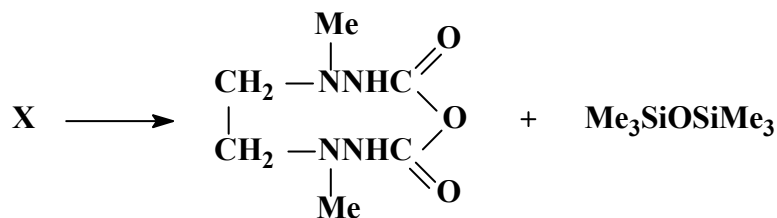




Выделение в ходе процесса диэтиламина и алкокситриметилсилана, а также образование гетероциклов (IV и VII), позволяют сделать заключение о том, что сначала в результате реакции переаминирования образуются О-силилуретаны (III и VI) линейного строения, внутримолекулярное десилилирование которых и приводит к целевым продуктам.

Примерно по аналогичной схеме протекают реакции при использовании в качестве исходных продуктов дигидразина (VIII) или его кремнийорганического аналога (IX). И в этом случае в результате реакции переаминирования (а) или карбоксилирования (b), сначала, образуется бис-О-силилуретан (X), который и превращается в органический гетероцикл (XI).





XI

Таким образом, на основании полученных результатов можно заключить, что использование карбаминосиланов в реакции переаминирования позволяет получать гетероциклические кремнийсодержащие продукты, не зависимо от положения атома азота в молекуле. В случае применения в этой же реакции дигидразинов процесс заканчивается образованием органических гетероциклических соединений.

2,2-Бис(2-метоксиэтокси)-1,6,2-оксазасилепан (IVa). Смесь 22,74 г 3-[трис(2-метоксиэтокси)силил]-1-пропиламина (IIa) и 13,75 г триметилсилилового эфира диэтилкарбаминовой кислоты нагревали с головкой полной конденсации до прекращения выделения диэтиламина, после чего получали 19,9 г (97,6%) гетероцикла (IVa) в виде неперегоняющейся жидкости с n_D^{20} 1.4425. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1620 ($\text{C}=\text{O}$) и 3340 (N-H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.61 т (2H, SiCH_2), 1.51 т (2H, SiCH_2CH_2), 2.59 т (2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.29 с (3H, OCH_3), 3.64 т (2H, CH_3OCH_2), 3.81 т (2H, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$) и 1.01 с (1H, NH). Найдено, %: C 42.91; H 7.57; N 5.17. $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NO}_6\text{Si}$. Вычислено, %: C 42.99; H 7.59; N 5.02.

Аналогично получали: **2,2-бис(2-этоксиэтокси)-1,6,2-оксазасилепан (IVб)** с выходом 96,9 % и n_D^{20} 1.4335 и **2,2-бис(2-метокси)-1,6,9,2-оксадиазасилепан-10-он (VII)** с выходом 97,1% и n_D^{20} 1.4620.

4,7-Диметил-1,3,4,7,8-оксатетраазанан-2,9-дион (XI). а). Смесь 6,9 г 1-метил-1-[2-(1-метилгидразино)этил]гидразина (VIII) и 22,9 г триметилсилилового эфира диэтилкарбаминовой кислоты нагревали до 80°C . Осадок отфильтровывали, промывали гексаном, высушивали в вакууме водоструйного насоса при 20°C (10 мм рт. ст.). Получали 8,66 г (77%) соединения (XI) с т. пл. $101-102^\circ\text{C}$. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1700 ($\text{C}=\text{O}$) и 3110 (N-H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.35 с (2H, NH), 2.49 с (6H, NCH_3), 2.64 с (4H, CH_2CH_2). Найдено, %: C 38.44; H 6.24; N 29.47. М 168.18. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, % C 38.29; H 6.44; N 29.78. М 188.19 (криоскопическим методом в бензоле). б). Через 16.17 г 2,2,4,7,9,9-гексаметил-3,4,7,8-тетрааза-2,9-дисиладекана (IX) пропускали диоксид углерода 4 ч. Получали 8,26 г (71%) соединения (XI) с т. пл. $101-102^\circ\text{C}$.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Кирилин А.Д., Шелудяков В.Д., Горлов Е.Г., Миронов В.Ф. Прикладное использование кремнийорганических уретанов. М., НИИТЭХИМ, 1979, 46с.
2. Кирилина Н.И., Шелудяков В.Д., Кирилин А.Д., Миронов В.Ф. Двуокись углерода в химии кремнийорганических соединений. М., НИИТЭХИМ, 1980, 41с.
3. Варламова Н.В., Сунеканц Т.И., Котрикадзе Э.Л., Кирилин А.Д., Северный В.В., Хананашвили Л.М., Шелудяков В.Д. // Сообщения Гр. ССР, 1981, Т. 104, №1, С. 53-56.
4. Донской А.А., Баритко Н.В., Евсеева В.А., Зайцева Е.И., Кирилин А.Д., Белова Л.О., Чернышев Е.А., Шапатин А.С., Требукова Е.А. Патент РФ 2188841 (2002).
5. Воронков М.Г., Зелчан Г.И., Лукевиц Э.Я. Кремний и жизнь. Рига, «Зинатне», 1978, 387с.
6. Кирилин А.Д., Сокова Н.Б., Чернышев Е.А. // Изв. АН, серия химическая, 1994, №10, С. 1798-1801.
7. Кирилин А.Д., Докучаев А.А., Менчайкина И.А., Чернышев Е.А. // Изв. АН, серия химическая, 1996, №10, С. 2407-2412.