

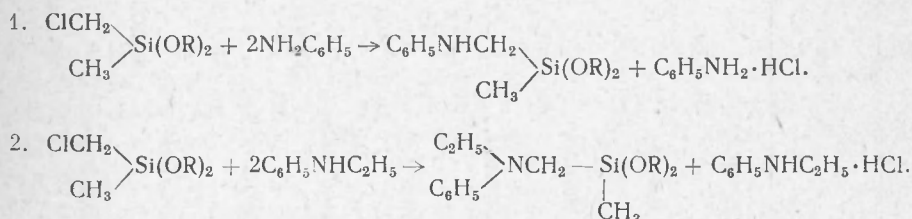
Член-корреспондент АН СССР К. А. АНДРИАНОВ и Л. М. ВОЛКОВА

СИНТЕЗ ФЕНИЛАМИНОМЕТИЛАЛКОКСИСИЛАНОВ

В литературе описаны способы получения тетразамещенных силанов, содержащих аминогруппу, восстановлением нитрогруппы в триметилнитрофенилсилане ⁽¹⁾ или действием диметиламинофениллития на тетраэтоксисилан или четыреххлористый кремний ⁽²⁾.

В последнее время были синтезированы α -аминометилэтоксисиланы действием аммиака на галоидметилэтоксисиланы ⁽³⁾.

В настоящей работе была изучена реакция по замене хлора в α -хлорметилметилдиалкоксисиланах на аминогруппу действием на последний анилином и этиланилином. Опыты показали, что при действии на хлорметилметилдиалкоксисиланы анилином или этиланилином галоид в метильной группе, связанной с кремнием, реагирует водородом аминогруппы с образованием фениламинометилалкоксисиланов. Реакции протекают по следующим схемам:



Реакция между анилином, этиланилином и хлорметилметилдиалкоксисиланами протекает при обыкновенном давлении. Исследование влияния состава алкоксигрупп в хлорметилметилдиалкоксисилане показало, что хлорметилметилдиметоксисилан, хлорметилметилдиэтоксисилан, хлорметилметилдиизопропоксисилан, хлорметилметилдиизобутоксисилан и хлорметилметилдиизоамилоксисилан реагируют по приведенным выше схемам реакции, но выход продуктов уменьшается с увеличением алкоксигруппы у хлорметилметилдиалкоксисилана. При помощи указанных реакций были получены 10 новых фениламинометилметилдиалкоксисиланов, физические свойства которых приведены в табл. 1.

Экспериментальная часть

1. Фениламинометилметилдиметоксисилан. Реакция проводилась в трехгорлой круглодонной колбе, снабженной мешалкой с масляным затвором, термометром и холодильником с хлоркальциевой трубкой.

В колбу помещали 72,0 г (0,5 мол.) хлорметилметилдиметоксисилана (т. кип. 141—144°, n_D^{20} 1,4170) и 140 г (1,5 мл) анилина (т. кип. 183°). Смесь нагревали до 130—140° и перемешивали при этой температуре. Затем продукт охлаждали, образовавшийся осадок,

Таблица 1

№№ п. п.	Вещество	Формула	Т. кип. в °С	Давл. в мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	M _R	
							найд.	выч.
1	Фениламинометилметилдиметоксисилан	$C_6H_5NHNCH_2 \begin{array}{c} \diagup \\ CH_3 \end{array} Si(OCH_3)_2$	139—141	15	1,5120	1,052	60,2	59,7
2	Фениламинометилметилдиэтоксисилан	$C_6H_5NHNCH_2 \begin{array}{c} \diagup \\ CH_3 \end{array} Si(OC_2H_5)_2$	152—153	16	1,4975	1,002	69,8	68,9
3	Фениламинометилметилди(изо)пропоксисилан	$C_6H_5NHNCH_2 \begin{array}{c} \diagup \\ CH_3 \end{array} Si(iOC_3H_7)_2$	160—162	16	1,4853	0,969	78,2	78,2
4	Фениламинометилметилди(изо)бутоксисилан	$C_6H_5NHNCH_2 \begin{array}{c} \diagup \\ CH_3 \end{array} Si(iOC_4H_9)_2$	180—182	17	1,4846	0,9602	87,9	87,4
5	Фениламинометилметилди(изо)амилоксисилан	$C_6H_5NHNCH_2 \begin{array}{c} \diagup \\ CH_3 \end{array} Si(iOC_5H_{11})_2$	162—164	8	1,4832	0,9502	91,0	96,7
6	Этилфениламинометилметилдиметоксисилан	$C_2H_5(C_6H_5)NCH_2 \begin{array}{c} \diagup \\ CH_3 \end{array} Si(OCH_3)_2$	151—154	23	1,5131	1,024	70,2	69,1
7	Этилфениламинометилметилдиэтоксисилан	$C_2H_5(C_6H_5)NCH_2 \begin{array}{c} \diagup \\ CH_3 \end{array} Si(OC_2H_5)_2$	130—136	9	1,4978	0,9926	78,8	78,4
8	Этилфениламинометилметилди(изо)пропоксисилан	$C_2H_5(C_6H_5)NCH_2 \begin{array}{c} \diagup \\ CH_3 \end{array} Si(iOC_3H_7)_2$	150—156	15	1,4900	0,9723	87,7	87,6
9	Этилфениламинометилметилди(изо)бутоксисилан	$C_2H_5(C_6H_5)NCH_2 \begin{array}{c} \diagup \\ CH_3 \end{array} Si(iOC_4H_9)_2$	171—172	14	1,4890	60,9536	96,3	96,9
10	Этилфениламинометилметилди(изо)амилоксисилан	$C_2H_5(C_6H_5)NCH_2 \begin{array}{c} \diagup \\ CH_3 \end{array} Si(iOC_5H_{11})_2$	167—168	7	1,4862	0,9482	106,3	106,2

который представлял собой солянокислый анилин, отделяли и промывали бензолом. Фильтрат разгоняли под вакуумом в колбе Кляйзена. Получено 50 г продукта с т. кип. 139—141° (15 мм рт. ст.): n_D^{20} 1,5115; d_4^{20} 1,052; выход 48%.

Найдено %: С 56,9; 56,8; Н 8,1; 8,3; Si 12,8; 13,0; N 6,3; 6,4; 6,8
 $C_{10}H_{17}O_2SiN$. Вычислено %: С 56,8; Н 8,0; Si 13,3; N 6,6
 Мол. вес: найдено 211, вычислено 211.

2. Фениламинометилметилдиэтоксисилан. Получен аналогично из 92 г (0,5 мол.) хлорметилметилдиэтоксисилана (т. кип. 161—165°, n_D^{20} 1,4150) и 140 г (1,5 мол.) анилина. Продукт разгоняли из колбы Кляйзена под вакуумом. Получено 55 г продукта с т. кип. 152—153° (16 мм рт. ст.). n_D^{20} 1,4975; d_4^{20} 1,002; выход 42,5%.

Найдено %: С 59,6; 59,6; Н 9,0; 8,9; Si 11,4; 11,5; N 5,7; 5,5
 $C_{12}H_{21}O_2SiN$. Вычислено %: С 60,2; Н 8,8; Si 11,7; N 5,8
 Мол. вес: найдено 236, вычислено 239.

3. Фениламинометилметилди(изо)пропoxисилан. Получено аналогично из 32 (0,15 мол.) хлорметилметилди(изо)пропoxисилана (т. кип. 177°, n_D^{20} 1,4160) и 44 г (0,48 мол.) анилина 11,0 г продукта с т. кип. 160—162° (16 мм рт. ст.). n_D^{20} 1,4880; d_4^{20} 0,9708; выход 43%.

Найдено %: С 62,2; 62,3; Н 9,5; 9,5; Si 9,8; 10,3; N 4,9; 5,0
 $C_{14}H_{25}O_2SiN$. Вычислено %: С 62,9; Н 9,1; Si 10,4; N 5,2
 Мол. вес: найдено 269,5, вычислено 267.

4. Фениламинометилметилди(изо)бутоксисилан. Получено аналогично из 120 г (0,5 мол.) хлорметилметилди(изо)бутоксисилана (т. кип. 214—215°, n_D^{20} 1,4220) и 140 г (1,5 мол.) анилина 44 г продукта с т. кип. 180—182° (17 мм рт. ст.). n_D^{20} 1,4840; d_4^{20} 0,9620; выход 36%.

Найдено %: С 64,5; 64,6; Н 9,7; 9,8; Si 9,1; 9,2; N 4,5; 4,4
 $C_{16}H_{22}O_2SiN$. Вычислено %: С 65,0; Н 9,8; Si 9,5; N 4,7
 Мол. вес: найдено 290, вычислено 295.

5. Фениламинометилметилди(изо)амилоксисилан. Получено аналогично из 125 г (0,5 мол.) хлорметилметилди(изо)амилоксисилана (т. кип. 242—244°, n_D^{20} 1,4300) и 140 г (0,5 мол.) анилина 46 г продукта с т. кип. 162—164° (8 мм рт. ст.). n_D^{20} 1,4832; d_D^{20} 0,9504; выход 29%.

Найдено: %: С 66,4; 66,5; Н 10,4; 10,6; Si 9,2; 8,9; N 4,3; 4,4
 $C_{18}H_{33}O_2SiN$. Вычислено %: С 66,8; Н 10,2; Si 8,7; N 4,3
 Мол. вес: найдено 323, вычислено 323.

6. Этилфениламинометилметилдиметоксисилан. Реакция проводилась аналогично. Смесь 72,0 г (0,5 мол.) хлорметилметилдиметоксисилана и 181 г (1,5 мол.) этиланилина (т. кип. 202°) нагревали при 130—135° при перемешивании 6 час. Осадок отделяли и промывали бензолом. Фильтрат разгоняли под вакуумом из колбы Кляйзена. Получено 52 г продукта с т. кип. 151—154° (23 мм рт. ст.). n_D^{20} 1,5131; d_4^{20} 1,024; выход 37%.

Найдено %: С 60,6; 60,4; Н 8,8; 8,7; Si 11,4; 11,6; N 5,6; 5,7; 5,9
 $C_{12}H_{21}O_2SiN$. Вычислено %: С 60,2; Н 8,8; Si 11,7; N 5,8
 Мол. вес: найдено 230, вычислено 239.

7. Этилфениламинометилметилдиэтоксисилан. Получено аналогично из 185 г (1,0 мол.) хлорметилметилдиэтоксисилана и 363 г (3,0 мол.) этиланилина 100 г продукта с т. кип. 130—136° (9 мм рт. ст.). n_D^{20} 1,4948; d_4^{20} 0,9926; выход 37,5%.

Найдено %: C 62,5; 62,8; H 9,6; 9,3 Si 10,4; 10,1; N 5,0; 4,9
C₁₄H₂₅O₂SiN. Вычислено %: C 63,0; H 9,3; Si 10,5; N 5,2
Мол. вес: найдено 263, вычислено 267.

8. Этилфениламинометилметилди(изо)пропоксисилан. Получено аналогично из 21 г (0,1 мол.) хлорметилметилди(изо)пропоксисилана и 27 г (0,3 мол.) этиланилина 7 г продукта с т. кип. 150—156° (15 мм рт. ст.). n_D^{20} 1,4900; d_4^{20} 0,9723; выход 40%.

Найдено %: C 65,3; 64,9; H 9,8; 9,7; Si 9,7; 9,9; N 4,6; 4,2
C₁₆H₂₈O₂SiN. Вычислено %: C 65,0; H 9,9; Si 9,5; N 4,7
Мол. вес: найдено 293, вычислено 295.

9. Этилфениламинометилметилди(изо)бутоксисилан. Получено аналогично из 120 г (0,5 мол.) хлорметилметилди(изо)бутоксисилана и 182 г (1,5 мол.) этиланилина 49 г продукта с т. кип. 185—190° (14 мм рт. ст.). n_D^{20} 1,4890; d_4^{20} 0,9536; выход 23%.

Найдено %: C 67,2; 67,6; H 9,4; 9,4; Si 8,2; 8,7; N 4,2; 4,4
C₁₈H₃₀O₂SiN. Вычислено %: C 66,6; H 10,2; Si 8,9; N 4,3
Мол. вес: найдено 315, вычислено 323.

10. Этилфениламинометилметилди(изо)амилоксисилан. Получено аналогично из 80 г (0,3 мол.) хлорметилметилди(изо)амилоксисилана и 110 г (0,3 мол.) этиланилина 30 г продукта с т. кип. 167—168° (7 мм рт. ст.). n_D^{20} 1,4862; d_4^{20} 0,9482; выход 23%.

Найдено %: C 68,3; 68,4; H 10,3; 10,3; Si 8,0; 8,0; N 3,84; 3,83
C₂₀H₃₇O₂SiN. Вычислено %: C 68,4; H 10,5; Si 8,0; N 3,9
Мол. вес: найдено 351, вычислено 351.

Поступило
14 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. Н. Долгов, О. К. Панина, ЖОХ, 6, 1129 (1948); R. A. Benkeser, P. E. Brumfield, J. Am. Chem. Soc., 74, 253 (1952). ² H. Gilman, M. Plunkett, G. Dunn, *ibid.*, 73, 1686 (1951); P. F. Fleming, US 2386452, 1945; Chem. Abstr., 1946, 6037. ³ J. Noll, J. Sproier, B. Dauberf, J. Am. Chem. Soc., 73, 3867 (1951).