

АТРАНЫ

I. НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 1-АЛКИЛ- И АРИЛСИЛАТРАНОВ

М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан

Институт органического синтеза Академии наук Латвийской ССР, Рига

Поступило 24 I 1964

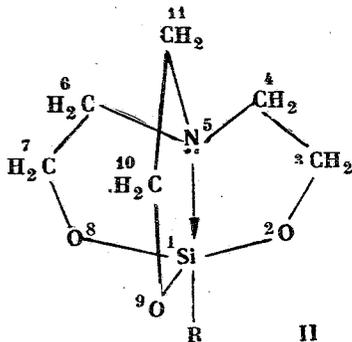
Разработан новый простой метод синтеза органил(2, 2', 2''-аминотриэтокси)силанов, $R\overset{\uparrow}{Si}(OCH_2CH_2)_3N$, названных авторами 1-органилсилатра-

нами. Он основан на расщеплении полиорганилсесквисилоксанов ($RSiO_{1,5}$)_x, полиорганилсилоксанолов, $[RSiO_{1,5-y}(OH)_{2y}]_x$, или полиорганилгидросилоксанов, $(RSiHO)_m$, триэтаноламином в присутствии щелочного катализатора. Этим методом синтезированы шесть соединений указанного типа, три из которых (1-этил-, 1-изопропил- и 3,7-диметил-1-фенилсилатран) ранее не были известны, и описаны некоторые их свойства. Гидролитическая устойчивость 1-органилсилатранов, высокие значения дипольных моментов и их неспособность образовывать аммониевые производные с CH_3J свидетельствуют о наличии в них внутримолекулярной координационной связи $Si \leftarrow N$. 1-Арилсилатраны обладают резко выраженной физиологической активностью.

Внутрикомплексные циклические полные неорганические эфиры и алкоголяты триэтанолamina и его производных типа $R_{n-3}M(OCH_2CH_2)_3N$

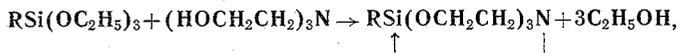
(I), где M — трех- или более валентный электрооакцепторный атом, содержащий незаполненную p- или d-оболочку (B^{1-15} , $Al^{16, 17}$, $Si^{18, 19}$, Bi^{20} , Fe^{21-24} и т. д.), n — его валентность, а R — органический радикал, водород или другой заместитель, за последнее время начинают привлекать внимание исследователей. Оно обусловлено как возможностью практического применения вышеназванных веществ, так и своеобразием их структуры и свойств. Мы предлагаем объединить все соединения типа I, широко исследуемые в нашей лаборатории, под общим наименованием «атраны»: 2, 2', 2''-аминотриэтоксисилан* ($M=Si$, $R=H$) — «силатран»; 2, 2', 2''-аминотриэтоксисборан ($M=B$) — «боратран»; 2, 2', 2''-аминотриэтоксисалюминий ($M=Al$) — «алюматран»; 2, 2', 2''-аминотриэтоксивисмут ($M=Bi$) — «висматран»; 2, 2', 2''-аминотриэтоксисжелезо ($M=Fe$) — «ферратран» и т. д.

В этом сообщении описывается новый метод синтеза 1-органилсилатранов II и некоторые их свойства. Соединения типа II в литературе почти не описаны.



* Или 2, 2', 2''-нитрилотриэтоксисилан.

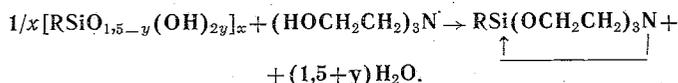
Краткие упоминания о них впервые появились лишь несколько лет тому назад в патенте¹⁸ и в письме в редакцию¹⁹, не содержащем каких-либо экспериментальных данных. Во всех случаях синтез подобных соединений осуществлялся переэтерификацией соответствующих триэтоксисиланов триэтаноламином по схеме:



R=алкил, алкенил, арил или алкоксил.

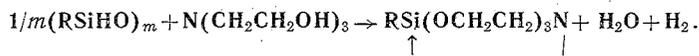
Относительно высокая стабильность полученных таким путем соединений, а также медленность их нейтрализации хлорной кислотой, по аналогии с соответствующим соединением бора, привели к выводу о наличии в них внутримолекулярной координационной связи между атомами азота и кремния¹⁹. Доказательством внутрикмплексной связи Si←N также считалось понижение частоты валентных колебаний Si—H (с 2196 см⁻¹ у HSi(OCH₂CH₃)₃ до 2137 см⁻¹ у II, R=H).

Нами разработан простой и удобный метод синтеза 1-органилсилатранов²⁵ с применением более доступных исходных реагентов, чем соответствующие органилтриэтоксисиланы. Он основан на реакции расщепления продуктов гидролиза органилтрихлорсиланов — полиорганилсесквисилоксанов (RSiO_{1,5})_x или полиорганилсилоксанолов [RSiO_{1,5-y}(OH)_{2y}]_x (y=0—1,5) — триэтаноламином в присутствии каталитических количеств гидроокиси щелочного металла (предпочтительно KOH) по схеме*:



Образующаяся при этом вода удаляется из реакционной смеси путем непрерывной азеотропной отгонки с подходящим инертным растворителем (ксилон). Объем выделяющейся воды дает возможность легко следить за протеканием и завершением процесса. Скорость реакции возрастает с уменьшением степени конденсации исходных силоксанолов. Винильные и фенильные производные реагируют с триэтаноламином значительно быстрее, чем алкильные. 1-Органилсилатраны выпадают при охлаждении реакционной смеси в кристаллическом виде и очищаются перекристаллизацией.

Наряду с продуктами гидролиза органилтрихлорсиланов исходными продуктами для синтеза 1-органилсилатранов могут служить и полиорганилгидросилоксаны типа (RSiHO)_m, получаемые гидролизом соответствующих органилдихлорсиланов. В этом случае реакция протекает в тех же условиях по схеме:

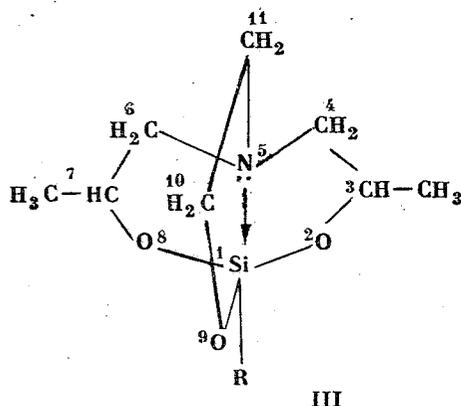


При взаимодействии триэтанолamina с полиорганилгидросилоксанами прежде всего вступает в реакцию связь Si—H с выделением водорода (теоретическое количество водорода выделяется задолго до конца реакции) и лишь после этого происходит расщепление силоксановых связей

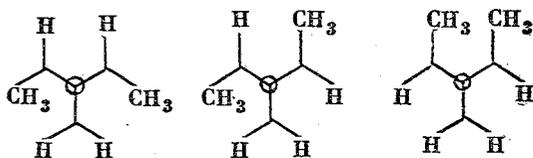
* Возможность каталитического расщепления силоксанов спиртами с образованием соответствующих алкоксисиланов была показана одним из нас ранее²⁶.

с образованием воды. Поэтому на окончание реакции указывает не завершение выделения водорода, а прекращение образования воды.

Выходы полученных обоими путями шести 1-органилсилатранов (три из которых ранее не были известны), их температуры плавления, растворимость в воде, данные анализа и определения молекулярного веса приведены в таблице. В число этих соединений входит и 3,7-диметил-1-фенилсилатран (III), полученный взаимодействием полифенилсескви-силоксана с диизопропанолэтаноламином.



Все синтезированные соединения представляют собой бесцветные твердые вещества, кристаллизующиеся в виде больших красивых кристаллов различной формы и имеющие четкие температуры плавления. Исключение составляет лишь 3,7-диметил-1-фенилсилатран, представляющий собой воскоподобное вещество*. Это соединение, плавящееся в довольно широком интервале (86,5—89°), может являться смесью трех возможных стереоизомерных форм:



Две из них нам удалось выделить в виде игольчатых кристаллов с т. пл. 90,4—91,4° и пластинок с т. пл. 94,8—95,8°.

1-Метилсилатран является полиморфным и имеет двойную температуру плавления. После кристаллизации из ксилола это соединение плавится при 142—143°, а после быстрого охлаждения расплава — при 151,5—152,5°. Иногда при его перекристаллизации из гептана и ксилола образуется более стабильная высокоплавкая форма с т. пл. 151,5—152,5°, не изменяющаяся при повторном охлаждении и нагревании расплава. Эти данные расходятся с имеющимися в литературе¹⁹, согласно которым при кристаллизации 1-метилсилатрана из расплава образуется низкоплавкая форма с т. пл. 123—125°.

Все синтезированные 1-органилсилатраны достаточно термически устойчивы и возгоняются без разложения в вакууме или даже при обыч-

* Аналогичным образом многие С-замещенные боратраны также являются воскоподобными¹⁵.

Органилсилатраны

R	Соединение	Т. пл., °C	Растворимость в воде, г/100 г раствора	Эквивалент нейтрализации	
				найдено	вычислено
CH ₃	1-Метилсилатран	142—143 151,5—152,5	17,0	190	189
C ₂ H ₅ *	1-Этилсилатран	132—133,5	20,0	204	203
(CH ₃) ₂ CH*	1-Изопропилсилатран	106,5—107,5	4,5	218	217
CH ₂ =CH	1-Винилсилатран	165—166,2	8,4	203	201
C ₆ H ₅	1-Фенилсилатран	210,3—211,3	0,5	253	251
III*	3,7-Диметил-1-фенилсилатран	86,5—89	0,7	280	279

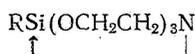
* Новое соединение.

ном давлении. Они являются мономолекулярными соединениями, что убедительно подтверждается данными криоскопического определения их молекулярного веса в нитробензоле (см. табл.) и в бензоле. Эти вещества хорошо растворяются в галогенированных углеводородах, нитробензоле, диметилформамиде и ацетонитриле. Метильные и этильные производные довольно хорошо растворимы в воде. Природа связанного с кремнием углеводородного радикала оказывает существенное влияние и на растворимость 1-органилсилатранов в органических растворителях. Так, например, 1-метилсилатран практически нерастворим в диэтиловом эфире. В то же время его ближайшие гомологи — 1-этил- и 1-изопропилсилатран в эфире растворяются хорошо. Растворимость 1-этилсилатрана в ксилоле ниже, а в воде выше, чем у изопропильного производного. 1-Арилсилатраны, как правило, растворяются в большинстве растворителей хуже, чем 1-алкилсилатраны.

В отличие от легко гидролизующихся органилтриэтоксисиланов 1-органилсилатраны достаточно устойчивы к влаге (и кислороду) воздуха. Заметное гидролитическое разрушение 1-метилсилатрана наблюдается только после нахождения на открытом воздухе с относительной влажностью 50% в течение 28 суток. При хранении в аналогичных условиях более полутора лет 1-изопропилсилатран и 1-фенилсилатран остаются без изменения. Подобная стабильность может быть объяснена только существованием внутримолекулярной координационной связи между атомами азота и кремния. О наличии этой связи убедительно свидетельствуют и высокие значения дипольных моментов 1-органилсилатранов (5—7 D)*, а также отсутствие заметно выраженных донорных свойств у атома азота (1-органилсилатраны не образуют аммониевых производных с йодистым метилом).

Характерным свойством 1-органилсилатранов (в особенности 1-изопропилсилатрана) является способность к интенсивному контактному

* Подробные данные о дипольных моментах, ИК спектрах, спектрах ПМР и структуре 1-органилсилатранов будут приведены в последующих сообщениях.



М (криоскопически в нитробензоле)		Брутто-формула	Найдено, %			Вычислено, %			Выход неочищенного вещества, %
найдено	вычислено		Si	C	H	Si	C	H	
187	189	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{Si}$	14,63	44,65	7,89	14,83	44,42	7,99	90
187			14,87						80***
197	203	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{Si}$	13,82	47,73	8,51	13,81	47,26	8,43	83
203			13,71						93***
210	212**	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{Si}$	12,60	49,87	8,76	12,92	49,74	8,81	87
212	222		12,66						
202	201	$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{Si}$	13,98	47,85	7,47	13,94	47,73	7,51	92
205			14,06						
242	251	$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{Si}$	11,15	57,05	6,66	11,17	57,34	6,82	83
244			11,19						
			10,15						
273	279	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{Si}$	10,33	60,66	7,66	10,05	60,18	7,58	80
275									

** В бензоле.

*** Из $(\text{RSiHO})_m$.

движению при нанесении их кристаллических частиц на поверхность жидкости (вода, бензол и т. д.).

1-Арилсилатраны отличаются резко выраженной физиологической активностью. В частности, 1-фенилсилатран весьма высокотоксичен для теплокровных животных (в два раза токсичнее стрихнина), а в дозах ниже летальной (для белых мышей $LD_{50}=0,4 \text{ мг/кг}$) вызывает интенсивные явления двигательного возбуждения и возбуждения дыхания²⁷.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты. Для синтезов использовался имеющийся в продаже триэтаноламин квалификации «чистый», который дважды перегонялся в вакууме. Полиорганилсесквисилоксаны (полиорганилсилоксанола) готовились прибавлением соответствующих органилтрихлорсиланов, очищенных перегонкой на колонке, к большому избытку дистиллированной воды. Выпавший осадок промывался большим количеством воды (до отрицательной реакции на Cl^-), отсасывался и высушивался при комнатной температуре в токе сухого воздуха. В отдельных случаях производилось высушивание до постоянного веса над конц. H_2SO_4 . Полиорганилгидросилоксаны готовились гидролизом соответствующих органилдихлорсиланов по ранее описанному методу²⁸. Диизопропанолэтаноламин синтезирован конденсацией окиси пропилена с этаноламином в водном растворе и имел т. кип. $167-170^\circ$ (4 мм), n_D^{20} 1,4712.

Все синтезы проводились в приборе на шлифах, состоящем из круглодонной колбы, снабженной механической мешалкой с герметизирующим затвором и соединенной через водоотборную ловушку с обратным холодильником. При применении в качестве исходного продукта полиорганилгидросилоксана обратный холодильник далее соединялся с градуированным газометром для собирания выделяющегося водорода. В реакционную колбу помещалась смесь 0,11 мол соответствующего полиорганилсесквисилоксана (полиорганилсилоксанола) или полиорган-

нилгидросилоксана, 0,10 мол триэтанолamina, 0,1 г порошкообразного КОН и 100 мл безводного ксилола. Смесь нагревалась при перемешивании до интенсивного кипения и кипятилась до прекращения выделения воды в ловушке, на что требовалось 1—8 часов. Полученный раствор фильтровался горячим и медленно охлаждался. Выпавшие из него кристаллы 1-органилсилатрана отсасывались, промывались петролевым эфиром и высушивались в вакууме при комнатной температуре. Соединения с $R=CH_3$, $CH_2=CH$, C_6H_5 очищались перекристаллизацией из ксилола, с $R=(CH_3)_2CH$ из петролевого эфира, а остальные из *n*-гептана. Для выделения из ксилольного раствора 1-этил- и 1-изопропилсилатрана большая часть растворителя предварительно отгонялась.

Анализ. Эквивалент нейтрализации определялся титрованием в водной среде 0,1 N HCl (индикатор — метил-оранж) до появления красного окрашивания, не исчезающего при нагревании раствора. Углерод и водород определялись сжиганием в одной навеске в токе кислорода в присутствии окиси хрома. Кремний определялся в виде SiO_2 после минерализации навески вещества смесью олеума и конц. HNO_3 и последующего прокалывания при 1000° .

В качестве примера ниже приводится описание двух типичных синтезов.

1-Метилсилатран. При 4-часовом нагревании до интенсивного кипения смеси 7,38 г (0,11 мол) полиметилсесквисилоксана, 14,92 г (0,10 мол) триэтанолamina, 0,1 г КОН и 100 мл ксилола выделилось 2,4 мл (89%) воды. Горячий раствор фильтровался и медленно охлаждался до комнатной температуры. Выпавшие кристаллы отсасывались, промывались холодным петролевым эфиром и сушились в вакууме. Выход 15,46 г кристаллов с т. пл. $137-138^\circ$. Из маточного раствора выделено еще 1,5 г вещества. Общий выход 1-метилсилатрана 16,96 г (90%). После нескольких повторных кристаллизаций из ксилола или после возгонки в вакууме и дальнейшей кристаллизации т. пл. $142-143^\circ$. После охлаждения расплава вещество повторно плавится при $151,5-152,5^\circ$.

1-Этилсилатран. Смесь 7,42 г (0,1 мол) полиэтилгидросилоксана, 14,92 г (0,1 мол) триэтанолamina, 0,1 г КОН и 50—100 мл ксилола медленно нагревалась до кипения. Уже в начале нагревания началось интенсивное выделение водорода, которое закончилось через 1 час 15 мин. Объем образовавшегося водорода составлял 2,2 л (98%). При дальнейшем интенсивном кипении реакционной смеси за 1 час 45 мин. выдилось теоретическое количество (1,8 мл) воды. Горячий ксилольный раствор фильтровался и от фильтра отгонялась большая часть растворителя. При потирании стеклянной палочкой стенок сосуда из раствора выпадали кристаллы 1-этилсилатрана. Они отсасывались, промывались холодным петролевым эфиром и сушились в вакууме. Выход 16,9 г. Из маточного раствора удалось выделить еще 1,9 г вещества. Общий выход 1-этилсилатрана с т. пл. $129-130,5^\circ$ 18,8 г (93%). После кристаллизации из гептана т. пл. $132-133,5^\circ$.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. A. Rojahn, герм. пат. 582149 (1933); С., 1933, II, 2704.
2. Y. Hirata, K. Inukai, T. Tsujiuchi, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 1948, 69, 58.
3. H. C. Brown, E. A. Fletcher, J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 2808.
4. Fr. Hein, R. Burkhardt, Z. anorg. Chem., 1952, 268, 159.
5. C. A. Lucchesi, Diss. Abstr., 1955, 15, 2007.
6. S. H. Langer, I. N. Eibling, Ind. Eng. Chem., 1957, 49, 1113.

7. I. N. Elbling, S. H. Langer, пат. США 2785192 (1957); C. A., 1957, 51, 11377.
8. H. Steinberg, D. L. Hunter, Ind. Eng. Chem., 1957, 49, 174.
9. H. Weidmann, H. K. Zimmerman, Ann., 1958, 619, 28.
10. H. Weidmann, H. K. Zimmerman, Ann., 1959, 620, 4.
11. H. K. Zimmerman, H. Weidmann, Ann., 1959, 628, 37.
12. H. Steinberg, D. L. Hunter, J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 853.
13. A. A. Schlepplik, C. D. Gutsche, J. Org. Chem., 1960, 25, 1378.
14. R. Neu, Arch. Pharmazie, 1961, 294/66, 721.
15. A. A. Schlepplik, C. D. Gutsche, J. Org. Chem., 1962, 27, 3684.
16. Fr. Hein, P. W. Albert, Z. anorg. Chem., 1952, 269, 67.
17. S. G. Kemp, V. G. Bashford, англ. пат. 810323 (1959); C. A., 1959, 53, 12741.
18. A. V. Finestone, пат. США 2953545 (1960); C. A., 1961, 55, 4045; герм. пат. 1131681 (1962); C. A., 1963, 58, 4598.
19. C. L. Frye, G. E. Vogel, J. A. Hall, J. Am. Chem. Soc., 1961, 83, 996.
20. Wm. T. Miller, J. Am. Chem. Soc., 1940, 62, 2707.
21. K. Starke, J. Inorg. Nucl. Chem., 1958, 6, 130.
22. F. C. Burns, K. Starke, Trans. Kentucky Acad. Sci., 1958, 19, 45.
23. K. Starke, J. Inorg. Nucl. Chem., 1959, 11, 37.
24. K. Starke, Trans. Kentucky Acad. Sci., 1959, 20, 41.
25. М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, авт. свид. 162139 (1964).
26. М. Г. Воронков, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 882; ЖОХ, 1959, 29, 1528.
27. Я. Я. Балткайс, М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, Изв. АН Латв. ССР, 1964, № 2, 102.
28. R. O. Sauer, W. J. Scheiber, S. D. Brewer, J. Am. Chem. Soc., 1946, 68, 962.

ATRANES

I. NEW METHOD FOR SYNTHESIS OF 1-ALKYL- AND ARYLSILATRANES

M. G. Voronkov, G. I. Zelčans

Institute of Organic Synthesis, Academy of Sciences, Latvian SSR, Riga

Received January 24, 1964

A new simple method for the synthesis of organyl(2, 2', 2''-amino-triethoxy)silanes, $\text{RSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$, named 1-organylsilatranes by the authors, has been elaborated. It is based on the fission of polyorganyl-sesquisiloxanes, $(\text{RSiO}_{1.5})_x$, polyorganylsiloxanoles, $[\text{RSiO}_{1.5-y}(\text{OH})_{2y}]_x$, or polyorganylhydrosiloxanes, $(\text{RSiHO})_m$, by triethanolamine in the presence of an alkali catalyst. Six compounds of this type have been synthesized and their properties are reported. Three of these compounds (1-ethyl-, 1-isopropyl- and 3,7-dimethyl-1-phenylsilatrane) have previously not been described in the literature. Hydrolytic stability of 1-organylsilatranes, high values of dipole moments and their inability to form ammonium derivatives with CH_3J are a proof of the presence in them of an intramolecular coordination bond $\text{Si} \leftarrow \text{N}$. 1-Arylsilatranes possess a marked physiological activity.