

УДК 547.40—4

ФОСГЕН В ХИМИИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Б. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, Б. П. Козюков

Впервые систематизирован материал, касающийся проблемы синтеза разнообразных органических и кремнийорганических производных угольной кислоты (хлоркарбонаты, карбонаты, изоцианаты, карбодиимиды, ацилкарбаминоилхлориды и т. д.) по реакции фосгена с N- и O-силилзамещенными аминами, амидами, диазолами, иминоэфирами, эфирами спиртов, гликолей и т. д.

Библиография — 113 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	874
II. Реакции фосгена с карбофункциональными кремнийорганическими соединениями	874
III. Реакции с кремнефункциональными соединениями	879

I. ВВЕДЕНИЕ

Известно¹⁻⁸, что фосген имеет большое значение для препаративной и особенно прикладной органической химии. Однако по использованию фосгена в химии органических соединений кремния до 1965 г. имелось всего несколько разрозненных работ. В 1965 г. было начато систематическое исследование⁹ взаимодействия фосгена с различными классами кремнийорганических соединений; в настоящее время в этой области имеется уже более ста публикаций. Эти исследования показали, что COCl_2 , так же как и в органической химии, открывает в химии кремнийорганических соединений простые пути синтеза ранее недоступных веществ и даже классов соединений.

Наиболее оригинальные результаты получены в случае реакций с фосгеном кремнефункциональных соединений, особенно N-силилзамещенных производных. Например, использование силилированных по азоту аминов, амидов и т. д. вместо соответствующих исходных органических соединений приводит не только к лучшим количественным, но нередко и к качественно иным результатам. В частности, разработаны новые препаративные пути синтеза труднодоступных низших органических изоцианатов, неизвестных ранее ацилкарбаминоилхлоридов и других соединений.

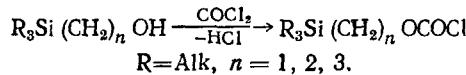
Следует подчеркнуть, что силилирование функциональных органических соединений, т. е. замена на силильную группировку (чаще всего на Me_3Si) подвижного атома водорода в гидроксильных, аминных, тиольных и других группах, осуществляется весьма просто и доступными реагентами^{10, 11}.

II. РЕАКЦИИ ФОСГЕНА С КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

С-Силилзамещенные спирты, фенолы, амины и меркаптаны, как и следовало ожидать, реагируют с хлорангидридами угольной кислоты (фосген, хлоркарбонаты) без каких-либо принципиальных отличий от аналогичных органических соединений.

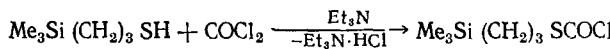
1. С-Силилзамещенные спирты, фенолы, меркаптаны

При взаимодействии COCl_2 с карбофункциональными кремний-органическими спиртами с высоким выходом образуются соответствующие хлорформиаты (хлоркарбонаты)^{9, 12-15}:

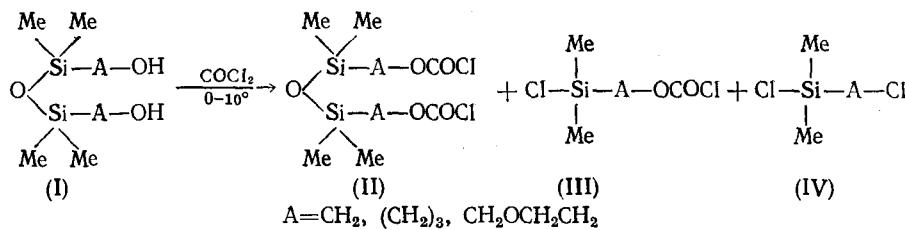


Во избежание побочного образования полных эфиров угольной кислоты — кремнийорганических карбонатов $[R_3Si(CH_2)_nO]_2C=O$ — реакцию проводят при температурах, не превышающих 0—5° С. Положение гидроксильной группы относительно атома кремния существенным образом не влияет на выход и направление реакции.

В отличие от спиртов кремнийзамещенные меркаптаны более инертны к действию фосгена и требуют для завершения реакции присутствия акцептора HCl ^{9, 12, 13, 15}:

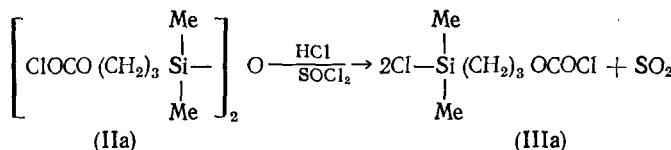


Исследование взаимодействия карбофункциональных кремнийорганических диолов дисилоксанового ряда (I) с фосгеном показало, что образование целевых *бис*-хлорформиатов (II) сопровождается расщеплением силоксановой и эфирной связей^{9, 14-20}:



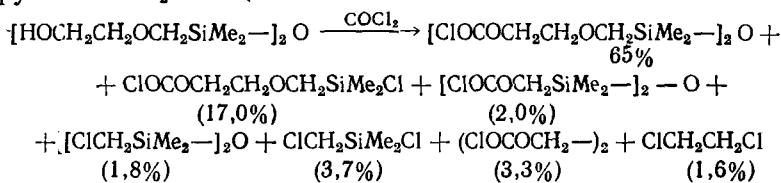
Оказалось при этом, что доля побочных продуктов зависит от типа используемого диола^{18, 21}, т. е. от природы А.

Специально поставленными опытами было показано^{9, 14, 16}, что ни SOCl_2 , ни бис-хлорформиат (II) в расщеплении силоксановой связи не-посредственного участия не принимают, а монохлорформиат (III) образуется в результате действия на дисилоксановую связь выделяющегося при реакции HCl . Например, приведенная ниже реакция



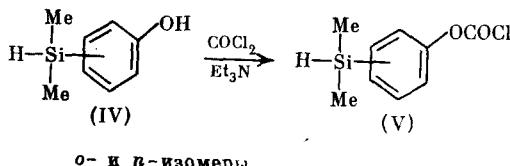
в отсутствие HCl не протекает⁹. Как и $SOCl_2$, фосген является недостаточно сильным реагентом для расщепления дисилоксановой группировки. Например, при длительном пропускании $COCl_2$ через кипящий гексаметилдисилоксан разрыва дисилоксановых связей не происходит^{9, 14}. Здесь уместно также отметить, что связь $Si-H$ в гидросиланах также устойчива к действию $COCl_2$: лишь в очень жестких условиях ($\sim 500^\circ C$) при контакте $HSiCl_3$ и $COCl_2$ образуется $SiCl_4$ ⁹.

Кремнийорганические диолы, содержащие простые эфирные связи, реагируют с COCl_2 по еще более сложной схеме^{16, 21}:

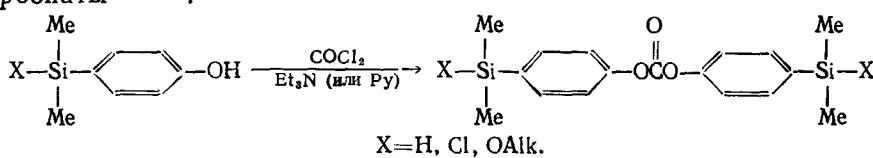


Для подавления побочных реакций необходимо более полно удалять выделяющийся хлористый водород: фосгенирование диолов проводят в отсутствие растворителей, способных удерживать HCl , отдувают HCl сухим азотом или связывают органическими основаниями^{14–16, 18, 19, 22}.

В отличие от алифатических соединений кремнийорганические фенолы (IV) инертны по отношению к COCl_2 при умеренных температурах. Поэтому во избежание термической перегруппировки силилфенолов в феноксисиланы^{23, 24}, а также других побочных реакций, синтез органосилилфенилхлорформиатов (V) осуществляли в присутствии органических оснований в качестве акцепторов HCl ^{15–18, 21, 23, 25, 26}, например, ^{16, 23}:

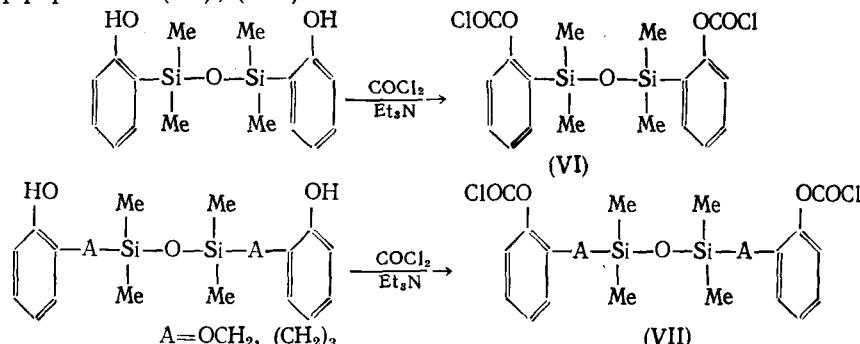


При избытке фенола образуются в одну стадию соответствующие карбонаты^{16, 23, 26}:



Аналогичные карбонаты получены и этерификацией хлоркарбонатов типа (V) соответствующими силилфенолами^{16, 17, 23}.

На основе бис-фенолов дисилоксанового ряда синтезированы бисхлорформиаты (VI), (VII)^{15–18, 21, 23, 25, 26}:

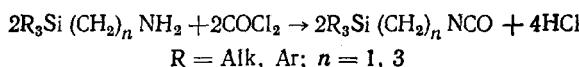


Упомянутые выше бис-хлорформиаты представляют собой густые, прозрачные, растворимые в обычных органических растворителях соединения. Все они перегоняются в атмосфере азота без разложения при нагревании до 300°. Этот факт лишний раз свидетельствует о стойкости связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ к воздействию хлорформиатной группировки даже при

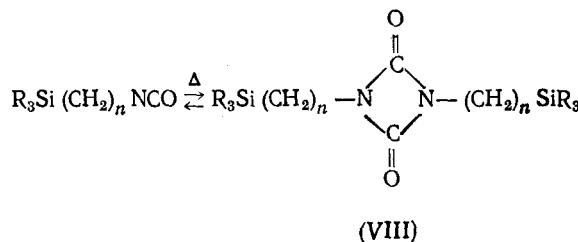
повышенных температурах. Дисилоксановый фрагмент в указанных соединениях в отсутствие HCl оказался стойким и к действию $COCl_2$, COF_2 и $SOCl_2$ ^{16, 21, 27}.

2. С-Силилалкил(арил)амины

Реакции карбаминосиланов с фосгеном, как и реакции рассмотренных выше С-силазамещенных спиртов, фенолов и меркаптанов не имеют принципиальных отличий от реакций соответствующих чисто органических соединений^{9, 12-15, 28}.

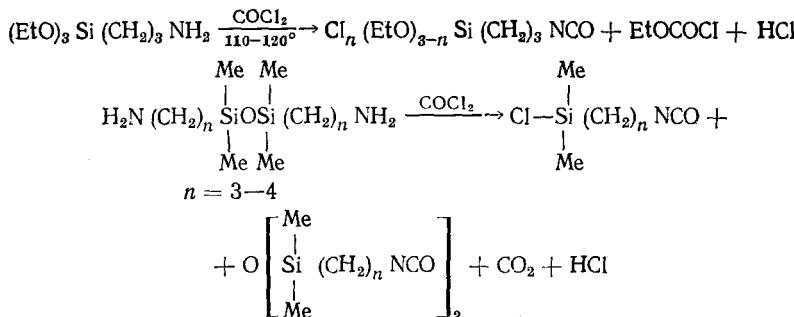


Побочно образуются димерные соединения (VIII)^{9, 12} (аналогичные димерам кремнийорганических кетенов²⁹), которые имеют предположительно уретидиндионовую структуру и при нагревании находятся в равновесии с мономерной формой *:



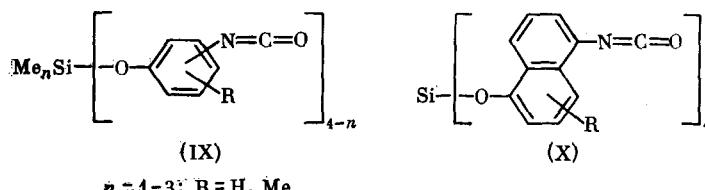
Тем не менее выделенные в чистом виде мономерные изоцианатоалкилсираны являются вполне устойчивыми соединениями. Например, в случае $Me_3Si(CH_2)_3NCO$ процесс димеризации при хранении, а также в условиях перегонки, не протекает⁹.

При взаимодействии $COCl_2$ с аминами, содержащими у атома кремния алcoxильные группы или силоксановые звенья, реакции могут идти по связям $Si-O$ ^{9, 13, 14, 31-33}:

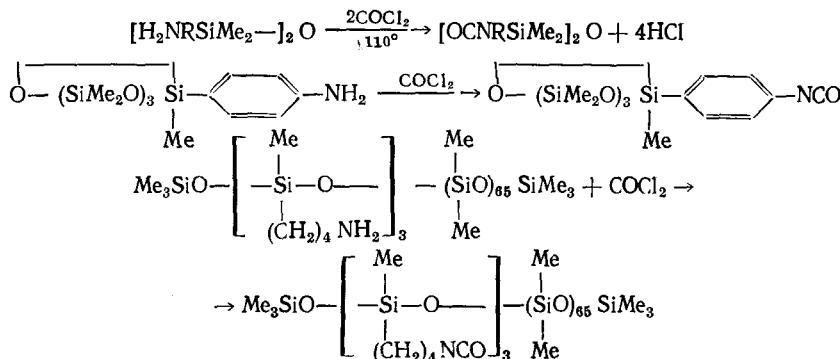


Силиловые эфиры аминоспиртов типа $R_2Si(OCH_2CH_2NH_2)_2$ полностью расщепляются при действии фосгена по связям $Si-O$ ³², однако конечные продукты не идентифицировались. В то же время аналогичные производные аминофенолов и аминонафтола как в виде свободных оснований, так и в форме гидрохлоридов образуют соответствующие изоцианаты (IX), (X)^{32, 34} (см. стр. 35)

* Образование димеров (VIII) отмечено также в реакции галогеналкилсиланов с $KOCN$ в диметилформамиде³⁰.

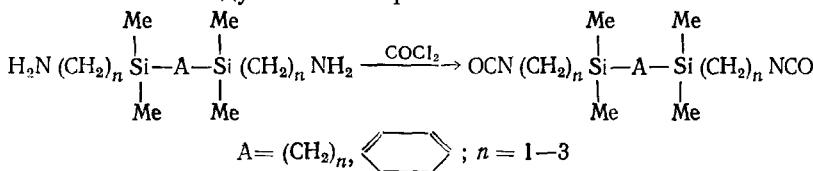


Известны примеры синтеза кремнийорганическихmono- и диизоцианатов фосгенированием аминоалкил- и аминофенилпроизводных дитетра- и олигосилоксанов^{33, 35-37}:

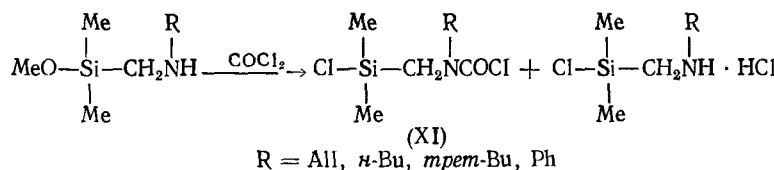


Сохранение силоксановых связей в условиях жесткого воздействия фосгена и HCl вызывает сомнение, поскольку противоречит приведенным выше фактам бесспорного расщепления этих связей^{9, 14, 15}.

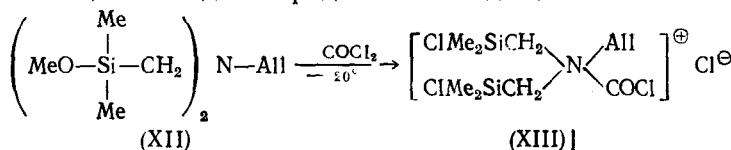
Другой тип кремнийорганических дифункциональных мономеров получен при обработке фосгеном диаминов с алкиленовыми или фениленовыми мостиками между атомами кремния^{9, 28}:

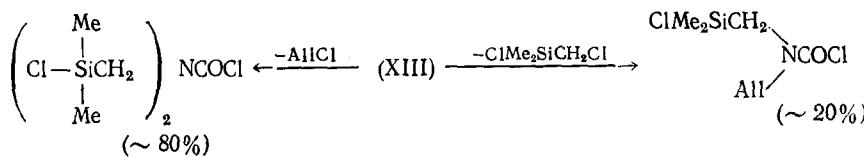


Вторичные карбаминосиланы с фосгеном образуют соответствующие карбофункциональные кремнийорганические карбаминоилхлориды (XI). При этом, как и в случае первичных аминов, при наличии группировок $\text{Si}-\text{OAlk}$ происходит их превращение в $\text{Si}-\text{Cl}$ -группы³⁸:



Третичный кремнийорганический амин (XII) образует с фосгеном при -20° промежуточное комплексное соединение (XIII), которое при нагревании отщепляет один из радикалов в виде RCI :





Было установлено, что пиролиз несимметрично замещенных кремнийорганических карбаминоилхлоридов (XIV) приводит к органическим и кремнийорганическим изоцианатам*. Направление распада при этом зависит от характера заместителей у атомов азота и кремния (таблица) ^{38, 39}:

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{c} \text{R}' \\ | \\ \text{R}_3\text{SiCH}_2\text{N}-\text{COCl} \\ (\text{XIV}) \end{array} \xrightarrow{-\text{R}'\text{Cl}} \begin{array}{c} \text{R}_3\text{SiCH}_2\text{NCO} \\ \text{a} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{R}'-\text{NCO} \\ \text{b} \end{array} \quad \begin{array}{c} -\text{R}_3\text{SiCl} \\ \text{c} \end{array} \xrightarrow{-\text{R}_3\text{SiCl}} \begin{array}{c} -(\text{CH}_2\text{N}-\text{C}-)_n \\ \text{R}' \quad \text{O} \end{array}
 \end{array}$$

Силильная группа	Группа R'	Направление распада
ClMe ₂ Si	ClMe ₂ Si	a > c
ClMe ₂ Si	All	b > a + c
Me ₃ Si	All	b > a

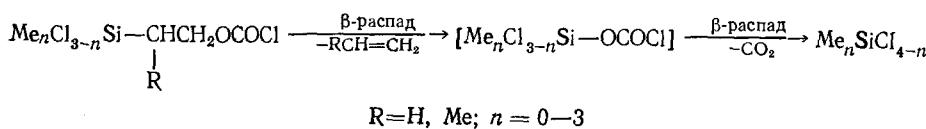
III. РЕАКЦИИ ФОСГЕНА С КРЕМНЕФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

1. Соединения, содержащие силоксановую связь

При взаимодействии фосгена с кремнийорганическими соединениями, содержащими силоксановую связь (Si—O), нередко происходит расщепление этой связи не столько непосредственно фосгеном, сколько образующимися продуктами реакции, такими как HCl, карбаминоилхлориды и т. д. То или иное направление реакции расщепления силоксановой связи определяется в основном природой атома или группы X при силоксановой связи Si—O—X.

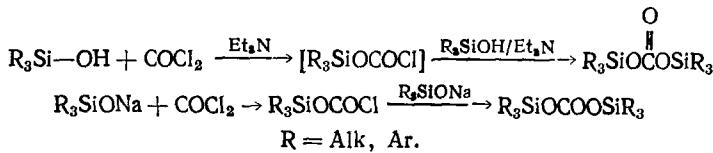
a) Силанолы

Силиловые эфиры хлоругольной кислоты — органосилилхлоркарбонаты (органосилилхлорформиаты) — типа R₃SiOCOCl, которые должны были бы образоваться из силанолов и фосгена, до настоящего времени не известны. Такие соединения упоминаются лишь в качестве возможных нестабильных промежуточных продуктов ^{9, 41, 42}:

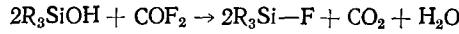


* Известно ⁴⁰, что дизамещенные органические карбаминоилхлориды типа Me₂CN(R)COCl (R=PhCH₂, All, *t*-Bu) при 200° распадаются на RNCO и Me₃CCl.

Они, вероятно, образуются и при получении дисилилкарбонатов^{16, 17}:

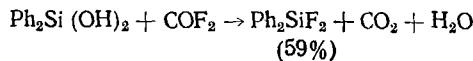


В отсутствие акцептора HF дифторфосген при 0–20° действует на силанолы и силандиолы как фторирующий реагент²⁷:

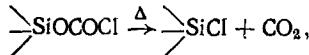


R = Me, Ph

(79–99%)



Нестабильность силиловых эфиров хлоругольных кислот объясняется их чрезвычайной склонностью к реакции β-элиминирования:



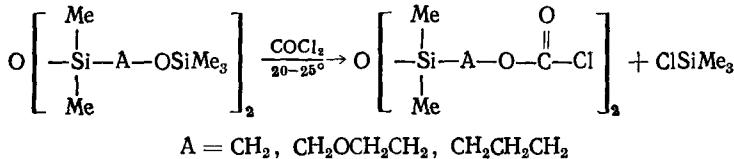
т. е. этот класс соединений, подобно другим β-функциональным соединениям кремния

$\left(\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} Si-C-C-X; \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} Si-N-C-X; \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} Si-N=C-X; \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} Si-O-C-X \right)$, обладает ярко выраженным 1–4-взаимодействием атомов кремния и галогена (σ, σ -сопряжением^{48–57}). Скорость β-распада возрастает с увеличением электроотрицательности группы X: Cl > OR > OSiR₃ > NR₂^{48–52}.

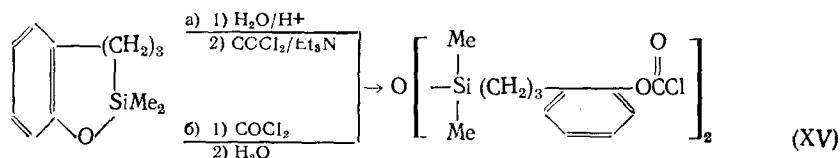
б) Силиловые эфиры спиртов, гликолей, фенолов, карбоновых кислот

Фосгенирование силиловых эфиров спиртов и фенолов в ряде случаев в препаративном отношении оказывается предпочтительнее, чем непосредственная реакция COCl₂ с соответствующими спиртами, диолами, фенолами и дифенолами.

Во-первых, по окончании реакции в реакционной смеси отсутствует агрессивный HCl, вместо которого образуется легко удаляемый и не расщепляющий связей Si–Ar, C–O–C, Si–O–Si и Si–O–C триметилхлорсилан^{15–17, 22, 23, 25, 53–56}, например:

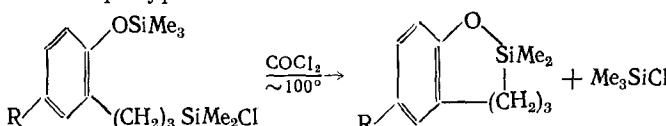


Во-вторых, полностью исключается образование как карбонатов, так и хлоралкилсиланов под действием третичных аминов, обычно используемых в качестве акцепторов HCl. Например, из следующих двух схем синтеза соединения (XV) (пути *a* и *b*)



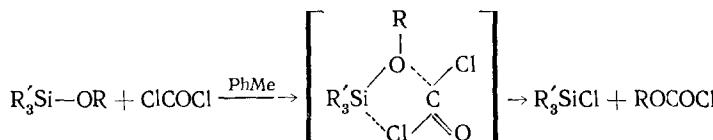
Последняя более предпочтительна, так как при этом исключен контакт образующегося хлоркарбоната с Et_3N .

Иногда попытка фосгенирования замещенных силилированных фенолов не приводит к желаемому хлорформиату, так как вместо внедрения COCl_2 по связи $\text{Si}-\text{O}$ быстрее протекает реакция пересилирования, а образующиеся гетероциклы фосгенируются при значительно более высоких температурах¹⁶:

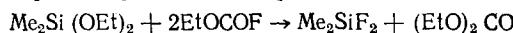


Как и следовало ожидать, реакционная способность алcoxисилианов и ацилоксисилианов в реакции с COCl_2 оказалась различной и определялась природой радикалов, входящих в органическую и кремнийорганическую части молекулы^{16, 55}.

Реакции нуклеофильного замещения группы RO в силианах $\text{R}_3'\text{SiOR}$ в неполярном растворителе, очевидно, протекают по механизму, включающему образование переходного четырехчленного комплекса¹⁰:



Подобно фосгену с алcoxисилианами реагирует дифторфосген²⁷. При недостатке COF_2 выход EtOCOF в случае $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OFt})_2$ падает до 56%, так как часть его расходуется на образование диэтилкарбоната:

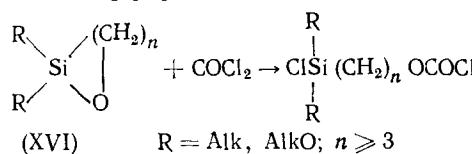


Дифторфосген при 20° не расщепляет силоксановую связь в PhOSiMe_3 и гексаметилдисилоксане.

По сравнению с COCl_2 и ROCOF алифатические и ароматические хлоркарбонаты менее реакционноспособны по отношению к силиловым эфирам спиртов и фенолов. Реакция с заметной скоростью протекает лишь при температуре $120-220^\circ$ даже в случае наиболее легко расщепляемых фосгеном алcoxитриметилсиланов^{16, 17, 55, 56}. Как и в случае COCl_2 , связь $\text{Si}-\text{OC}_{\text{Ar}}$ оказалась менее реакционноспособной, чем $\text{Si}-\text{OC}_{\text{Alk}}$.

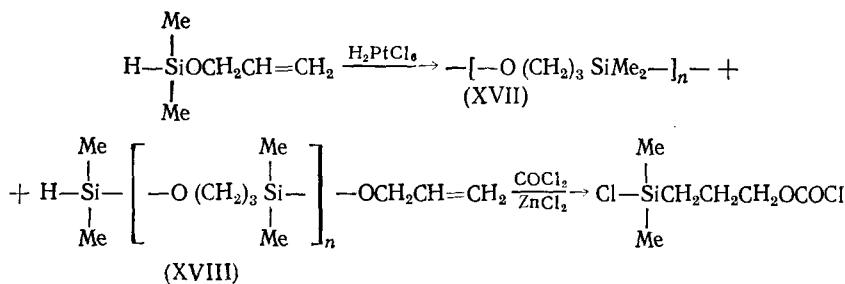
в) Силаоксациклоалканы и продукты их полимеризации

Силаоксациклоалканы, являющиеся циклическими силиловыми эфирами спиртов, реагируют с фосгеном с расщеплением цикла по связи $\text{Si}-\text{O}$ и образованием хлорформиатов^{9, 16, 17, 22, 25, 53-58}:



Реакционная способность в ряду силаоксациклоалканов снижается с увеличением размера цикла^{9, 16, 54, 55}. Например, если силаоксацикло-пентаны (XVI), $n=3$, энергично взаимодействуют с COCl_2 уже на холода, то силаоксациклогексаны (XVI), $n=4$, реагируют с ним медленно даже при более высокой температуре (20—50°). Реакция резко ускоряется при повышении температуры до 100—150° и катализируется кислотами Льюиса (ZnCl_2 , AlCl_3 и др.). Ввиду относительной доступности силаоксациклоалканов приведенная реакция является одним из наиболее удобных способов получения кремнийорганических монохлоркарбонатов, выход которых достигает 80%.

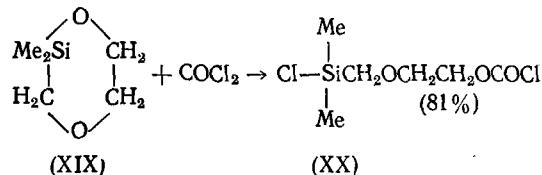
Продукты полимеризации силаоксациклоалканов, как и макроциклические силаоксациклоалканы, оказались более пассивными к действию COCl_2 ^{9, 16, 22, 25}. В частности, изучение олигомерного продукта общей формулы $[-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SiMe}_2-]_n-$, состоящего из смеси макроциклических (XVII), $n=7-9$, и линейных силаоксаликанов (XVIII, $n=7-9$), показало, что реакция с фосгеном не протекает даже в сравнительно жестких температурных условиях, и лишь в присутствии катализитических количеств ZnCl_2 удается получить соответствующий хлоркарбонат с выходом $\sim 17\%$ ^{9, 22, 54}:



Впрочем, выход хлоркарбоната может быть повышен до 60% путем обработки фосгеном (в отсутствие катализатора) продуктов термической деполимеризации смеси (XVII) и (XVIII), полученных перегонкой при 280 и 350° с последующим быстрым охлаждением конденсата смесью сухого льда с ацетоном^{9, 22, 54}.

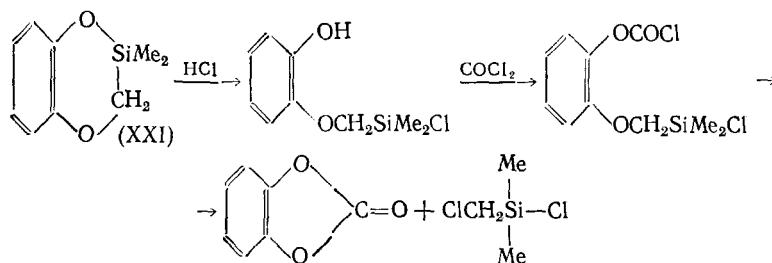
В целом реакционная способность силаоксациклоалканов и продуктов их уплотнения (димеризации, тримеризации и т. д.) находится по отношению к SOCl_2 в обратной зависимости от их устойчивости к полимеризации.

Помимо напряженности цикла силациклоалканов, на скорость их раскрытия фосгеном влияют и другие факторы. Например, силадиоксан (XIX) энергично реагирует с COCl_2 и с высоким выходом образует хлоркарбонат (XX)¹⁶:

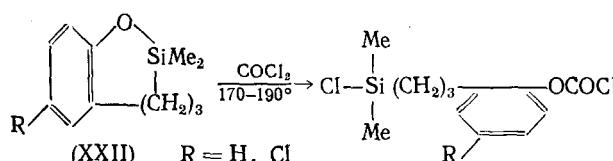


При переходе от силаоксациклоалканов к бензосилаоксациклоалканам наблюдается резкое снижение реакционной способности: гетероциклик (XXI) оказался инертным к COCl_2 при нагревании до 120 — 140° , и лишь совместное пропускание COCl_2 и HCl (газа) через нагретый (XXI)

приводит к раскрытию и перестройке цикла:^{16, 54}:

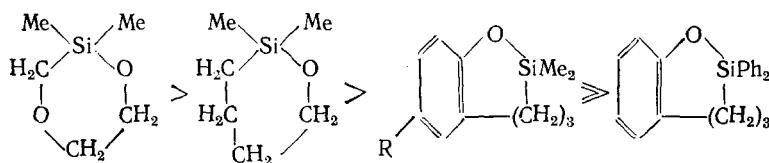


Расщепление связи $\text{Si}-\text{OC}_{\text{Ar}}$ в других бензосилаоксациклоалканах фосгеном происходит также в жестких условиях при 170—190°^{16, 54}, например:



Замена метильных групп в гетероцикле XXII на фенильные делает молекулу полностью неуязвимой к действию смеси HCl/COCl_2 даже в процессе длительного контакта реагентов при 200°.

Причиной падения реакционной способности силаоксациклоалканов в ряду соединений:



как и в случае силиловых линейных эфиров, является снижение нуклеофильности атома О силиксановой связи.

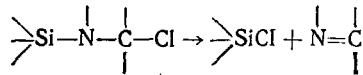
Для активации реакции фосгена с соединениями, содержащими связь $\text{Si}-\text{O}-\text{C}_{\text{Ar}}$, предложен ряд приемов. Возможно использование кислот Льюиса в качестве катализаторов реакции^{9, 16, 54}, которые однако имеют и побочное действие — инициируют разложение целевых хлоркарбонатов до алкил(арил)галогенидов. Поэтому была предложена другая группа инициаторов^{9, 16, 53} — минеральные кислоты или гидроксилсодержащие органические соединения. Заслуживает внимания возможность инициирования реакции третичными аминами (пиридин, диметиланилин и др.), которые способны ионизировать молекулу COCl_2 .

Таким образом, реакция COCl_2 с силиловыми эфирами — полупродуктами синтеза гликолей и дифенолов силиксанового ряда — имеет препаративное значение применительно к производным спиртов и ограниченное в случае соединений с $\text{Si}-\text{OC}_{\text{Ar}}$ -связью.

2. Соединения, содержащие связь $\text{Si}-\text{N}$

При замене в разнообразных азотсодержащих соединениях связи $\text{N}-\text{H}$ на связь $\text{N}-\text{Si}$ их реакция с фосгеном нередко протекает по иному пути. Это объясняется иногда отсутствием побочных и обратимых реакций (вместо HCl выделяется ClSiMe_3), но главным образом образованием крайне нестабильных промежуточных соединений, содержащих

σ, σ -сопряженную систему связей, обусловливающую протекание необратимой реакции β -элиминирования:

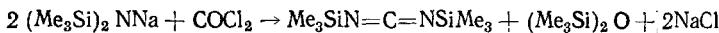


а) Силазаны, силилгидразины, цианосиланы, изоцианатосиланы

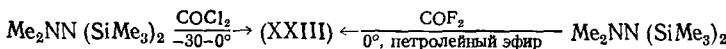
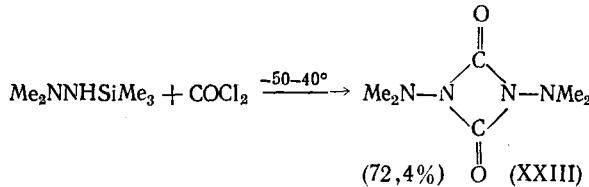
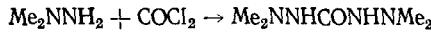
При взаимодействии COCl_2 с гексаметилдисилазаном образуется сложная смесь продуктов⁵⁹⁻⁶¹:



бис-(Триметилсилил)амид натрия с COCl_2 образует с 60% -ным выходом N, N' -бис-(триметилсилил)карбодиимид^{60, 61}:

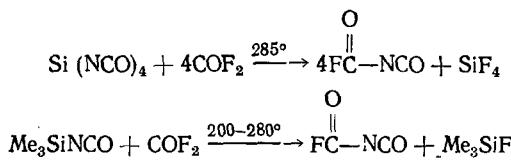


Силильная защита Me_2NNH_2 перед введением его в реакции с COF_2 и COCl_2 позволила получить димер диметиламиноизоцианата^{62, 63} вместо соответствующей мочевины⁶⁴, образующейся в случае собственно диметилгидразина *:

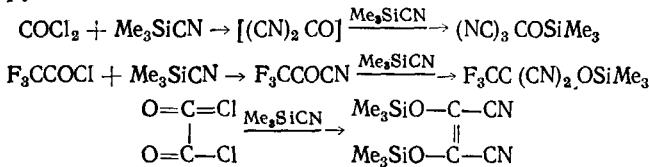


Выход уретидиниона (XXIII), исходя из $\text{Me}_2\text{NN}(\text{SiMe}_3)_2$ и COCl_2 , близок к количественному (96,5%)⁶³, тогда как в случае COF_2 он примерно вдвое ниже (46,0%)⁶².

При взаимодействии изоцианатосиланов — $\text{Si}(\text{NCO})_4$ или Me_3SiNCO с COF_2 в автоклаве происходит замещение группы NCO с образованием фторкарбонилизоцианатов⁶⁵:



Фосген, так же как и трифторацетилхлорид и хлористый оксалил, при взаимодействии с Me_3SiCN образуют соответствующие цианпроизводные карбонильных соединений⁶⁶. Однако дицианокарбонил весьма активен, и в условиях реакции присоединяет молекулу Me_3SiCN по карбонильной группе:

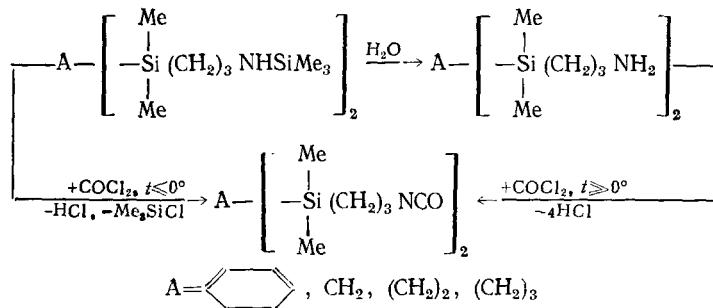


* В работе⁴² димеру диметиламиноизоцианата предположительно (на основании анализа ИК- и ПМР-спектров) приписана уретидинионовая структура.

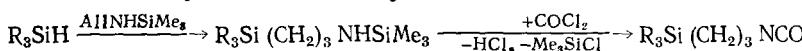
Хлорформиаты при действии Me_3SiCN образуют цианоформиаты⁶⁷:
 $\text{ROCOCl} + \text{Me}_3\text{SiCN} \rightarrow \text{ROCOCN} + \text{Me}_3\text{SiCl}$

б) N-Силилзамещенные амины

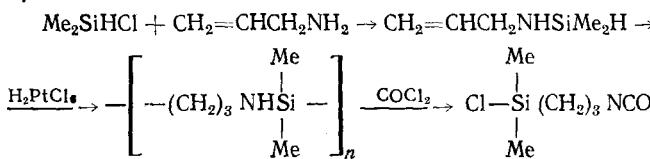
В 1969 г. было обнаружено, что кремнийорганические дизоцианаты^{9, 28} с высокими выходами и в более мягких условиях образуются при действии COCl_2 не на исходные амины, а на их N-силлилпроизводные^{9, 68}:



Аналогичным путем были получены моноизоцианаты^{9, 68-77}:

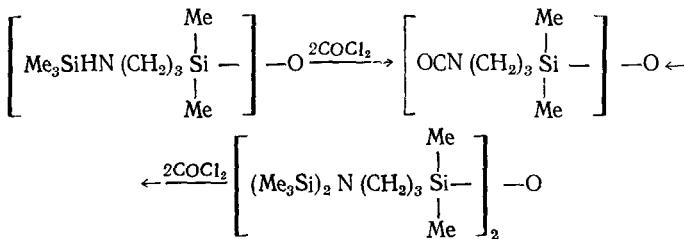


Эти наблюдения позволили осуществить исключительно удобный путь получения одного из перспективных кремнийорганических мономеров — γ (диметилхлорсилил)пропилизоцианата — по следующей схеме^{9, 69, 78}:



Ранее это соединение получалось в качестве побочного продукта в реакции $\text{O---}[\text{---SiMe}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]_2$ с COCl_2 ^{9, 13, 14}.

В дальнейшем было установлено^{9, 68, 69, 78-83}, что реакция фосгена с N-силлилзамещенными первичными аминами носит общий характер и может быть использована для получения не только кремнийорганических, но и любых других изоцианатов, содержащих радикалы, чувствительные к нагреванию и действию группировок HCl , COCl_2 и $-\text{NHC}(\text{O})\text{Cl}$. В частности, это позволило упростить синтез ранее труднодоступных дизоцианатов дисилоксанового ряда^{9, 69}:



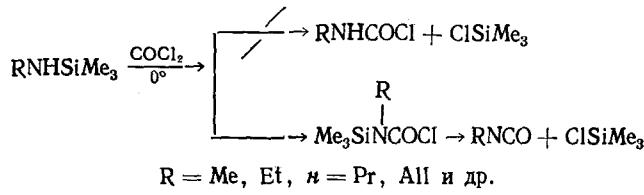
Детальное исследование этой новой реакции на многих примерах^{9, 68-84} показало, что любые первичные N-силлилзамещенные амины при обработке фосгеном с хорошими выходами образуют соответствующие изоцианаты при температурах значительно более низких ($-60-0^\circ$),

чем исходные свободные амины. Последнее обстоятельство особенно наглядно выявило преимущества найденного способа при получении низших изоцианатов^{69–77}. Например, известно, что при действии фосгена на метиламин образуется метилкарбаминоилхлорид, который лишь при температурах $\sim 100^\circ$ начинает распадаться до метилизоцианата и хлористого водорода:



Однако последняя реакция обратима и разделение газообразных метилизоцианата и хлористого водорода чрезвычайно затруднено. Поэтому дегидрохлорирование метилкарбаминоилхлорида чаще всего проводится органическими или неорганическими основаниями. Сказанное в равной мере относится и к получению аналогичным путем этил-, аллил- и других низкокипящих изоцианатов.

В то же время фосгенирование N-силизамещенных аминов, ведущее к образованию крайне нестойкого N-силикарбаминоилхлорида^{9, 68, 69, 79, 80}, необратимо распадающегося на алкилизоцианат и триметилхлорсилан, может служить новым удобным препаративным методом получения низших алкилизоцианатов^{9, 68-83}.



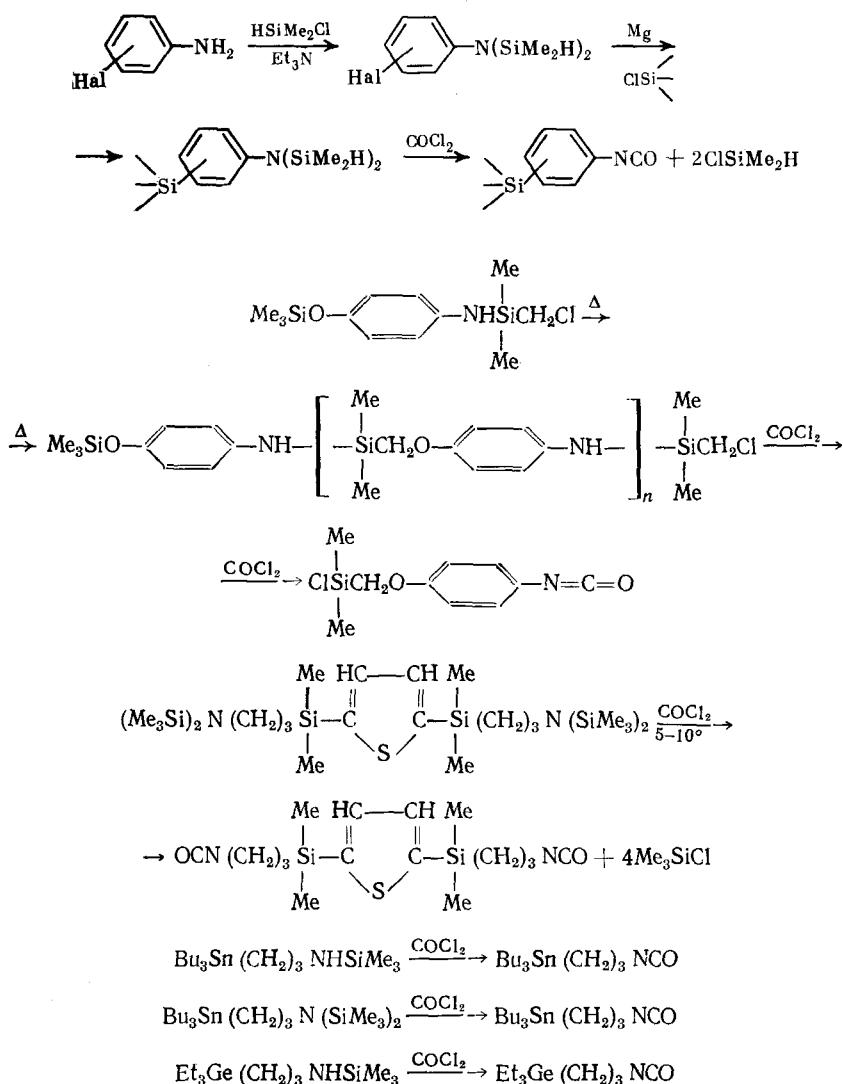
Вероятность протекания реакции по верхнему пути исключается, так как известно, что алкилкарбаминоилхлориды устойчивы до $\sim 100^\circ$, в то время как рассматриваемая реакция почти количественно протекает при температурах ниже нуля.

Вероятность же легкого дегидрохлорирования алкилкарбаминоилхлоридов в условиях реакции (под действием аминосиланов или выделяющихся хлорсиланов) мала, так как специально поставленные опыты показали, что, например, метилкарбаминоилхлорид не изменяется даже при длительном кипячении его с хлорсиланами^{9, 69}.

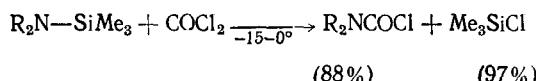
Тем не менее связь Si—N также очень легко расщепляется фосгеном. Например, реакция с N,N-дисилилзамещенными аминами протекает при низких температурах, а выход соответствующих изоцианатов вследствие полного отсутствия хлористого водорода бывает даже лучше, чем при использовании N-моносилилзамещенных аминов^{9, 12, 69-86}.



Следует подчеркнуть, что при фосгенировании силилзамещенных аминов почти количественно регенерируется соответствующий силенхлорид, израсходованный на сильную защиту исходного амина. Указанные обстоятельства дают повод надеяться на получение некоторых изоцианатов (например метилизоцианата) не только в лабораторных, но и промышленных условиях¹⁵. Ниже представлены простые пути получения некоторых труднодоступных кремний-, олово- и германийсодержащих изоцианатов, имеющие препаративное значение^{9, 15, 78, 81, 82, 85-89}:

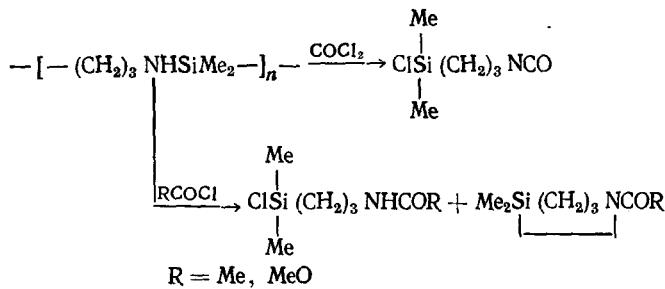


Н-Силилзамещенные вторичные амины экзотермически реагируют с фосгеном, образуя практически с количественным выходом триалкилхлоросиан и соответствующий диалкилкарбаминоилхлорид⁹:

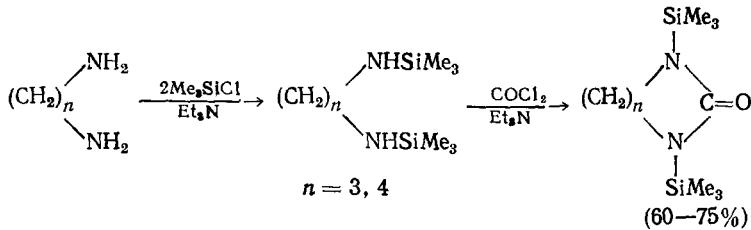


Здесь уместно отметить, что Si—N-связь в аминосиланах расщепляется ацилгалогенидами и хлоркарбонатами со скоростью много меньшей, чем в случае COCl_2 ^{38, 59, 90–92}. Это следует, например, из того факта, что соединения ROCOCl в отсутствие катализатора (концентрированная H_2SO_4) не взаимодействуют с $\text{R}'\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ даже при нагревании^{38, 91}. Медленное ацилирование олигомера $[-(\text{CH}_2)_3\text{NHSiMe}_2-]_n$ метилхлоркарбонатом или хлористым ацетилом сопровождается реакцией конкурирующего дегидрохлорирования, которая при фосгенировании

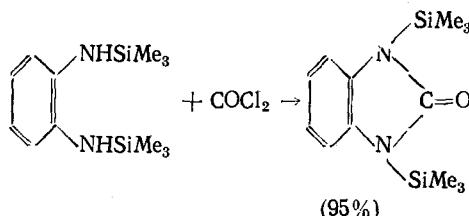
если и протекает, то незначительно:



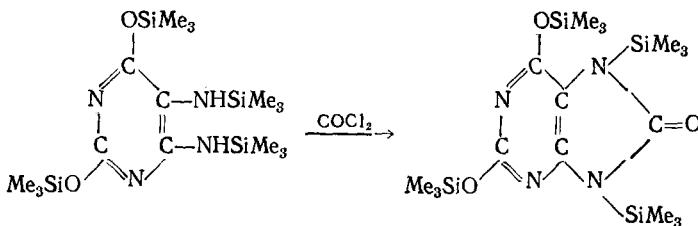
Отклонение от общего правила взаимодействия с фосгеном демонстрируют некоторые силицированные диамины⁹³:



N,N'-бис-(trimетилсилил)-O-фенилендиамин в тех же условиях реагирует с COCl_2 , образуя *N,N'-бис-(trimетилсилил)бензимидазолон-2* с высоким выходом ⁸³:

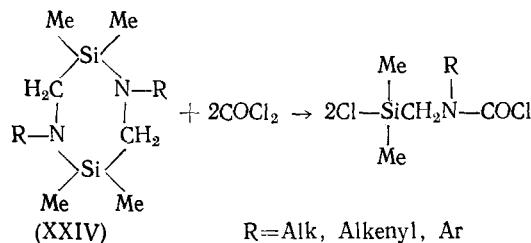


Образующийся из 5,6-диаминоурацила при его силилировании 2,4-бис-(O- trimетилсилил)-5,6-бис-(trimетилсилиламино)урацил реагирует с COCl_2 в толуоле с образованием тетракис- trimетилсилилмочевой кислоты⁹³. Без силильной защиты N-функций такая реакция не протекает. Этот синтез примечателен еще и тем, что благодаря силилированию реакцию с 5,6-диаминоурацилом оказалось возможным проводить в углеводородном растворителе⁹³.

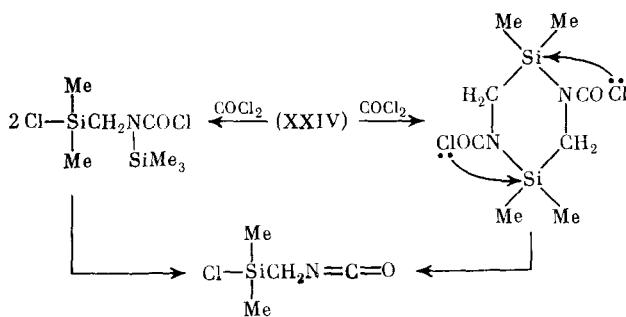


Легкость расщепления 2,5-дисилапиеразинового цикла в (XXIV) фосгеном в сочетании с полным отсутствием каких-либо побочных продуктов

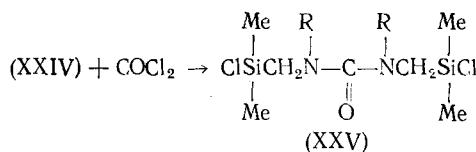
тов делает эту реакцию весьма перспективной в препаративном отношении³⁸:



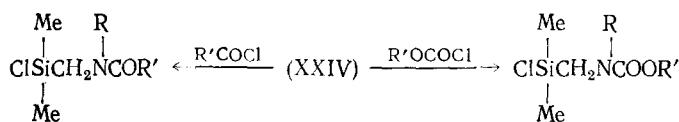
При $\text{R} = \text{SiMe}_3$ реакция не останавливается на стадии образования карбаминоилхлорида, так как в результате его β -распада происходит десхорсилирование до изоцианата:



Показано³⁸, что, если при $\text{R} = \text{SiMe}_3$ независимо от порядка смешения реагентов образуется изоцианат, то в остальных случаях для получения карбаминоилхлоридов необходимо обеспечивать в ходе реакции постоянный избыток COCl_2 . В противном случае образуются мочевины (XXV):



Дисилапиеразиновое кольцо легко расщепляется хлоркарбонатами и хлорангидридами карбоновых кислот с образованием соответственно уретанов и амидов³⁸:



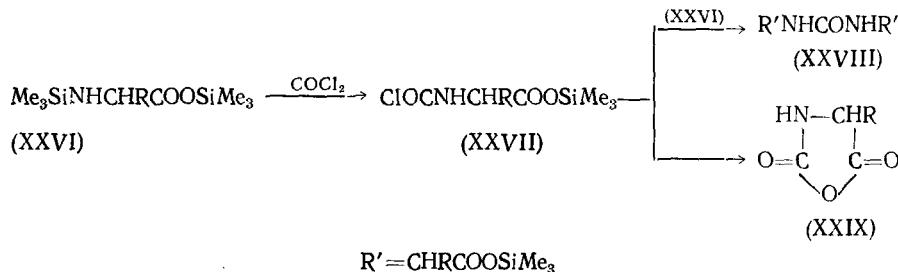
г) Силилпроизводные аминокислот

Реакции фосгена (тиофосгена) с силилпроизводными аминокислот особенно часто используются для получения эфиров изоцианаткарбоновых кислот и N-карбоксиангидридов.

Интерес к эфирам изоцианаткарбоновых кислот обусловлен в первую очередь тем, что в сочетании с N-защищенным аминокислотами их

можно рассматривать как удобные полупродукты в ступенчатом синтезе ди- и полипептидов. Силиловые эфиры изоцианаткарбоновых кислот намного легче гидролизуются, чем алкиловые эфиры, поэтому отдельными авторами⁹⁴ они рассматривались и как потенциальный источник получения малоизученных до сих пор свободных изоцианаткарбоновых кислот $O=C=NCH(R)COOH$, которые многократно упоминались в литературе как возможные высоко реакционноспособные мономеры для получения полипептидов и полиамидов (промежуточное образование этих соединений постулировано, в частности, при изучении полимеризации N-карбоксиангидридов). В свою очередь, N-карбоксиангидриды аминокислот (называемые также 2,5-оксазолидиндионами или ангидридами Лейкса) являются удобными и часто применяемыми исходными соединениями для синтеза полиаминокислот.

Так, Крихельдорф показал⁹⁵, что триметилсilyловые эфиры N-триметилsilyламинокислот (XXVI) реагируют с фосгеном с отщеплением Me_3SiCl , причем вначале образуются силиловые эфиры N-хлорформиламинокислот (XXVII), которые затем или реагируют с исходным продуктом до производных мочевины (XXVIII), или циклизуются до оксазолидиндионов-2,5 (XXIX):

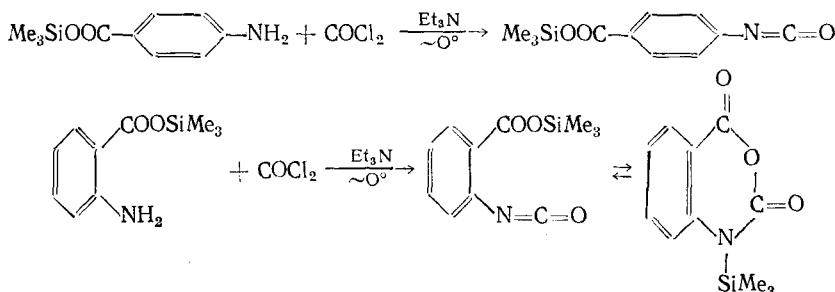


Образования производного мочевины в этой реакции можно избежать, применяя избыток фосгена и медленно прибавляя к нему силилированную аминокислоту⁹⁵. Внутримолекулярной циклизации благоприятствуют повышенная температура и разветвленная структура углеводородного остатка аминокислоты.

Преимущество такого способа получения N-карбоксиангидридов аминокислот перед известными заключается в том, что при этом не происходит выделения хлористого водорода, что позволяет сохранять эфирные группы и кратные связи в молекуле. В частности, таким способом с хорошим выходом был получен N-карбоксиангидрид О-триметилsilyл-L-тироцина⁹⁵. Для сравнения можно отметить, что получение этого продукта силирированием N-карбоксиангидрида L-тироцина смесью Me_3SiCl/Et_3N не удается, так как продукт такой реакции спустя короткое время полимеризуется.

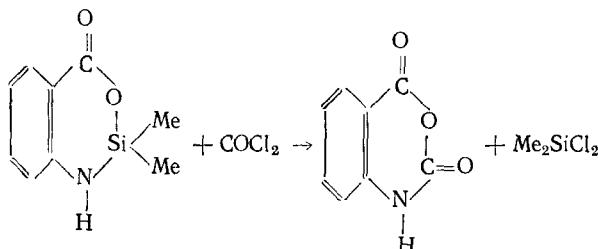
Применение силиловых эфиров (в противоположность используемым обычно N-карбобензоксиаминокислотам) имеет и то преимущество, что большинство их можно перегнать в вакууме без разложения⁹⁶. Таким образом, силирирование (и последующая перегонка) могут служить удобным методом очистки исходных аминокислот или их производных, которые часто имеют малую способность к кристаллизации. Кроме того, силиловые эфиры в противоположность аминокислотам со свободной карбоксильной группой растворяются даже в неполярных растворителях (например, в петролейном эфире), что позволяет исключить загрязнение выпадающего в осадок N-карбоксиангидрида непрореагировавшим исходным продуктом⁹⁶.

Моно- и N,O-бис-силилпроизводные ароматических аминокислот в зависимости от условий образуют с фосгеном различные продукты. Если в отсутствие Et_3N моносилилпроизводные образуют в основном полимерные соединения (или ангидриды изатовой кислоты в случае O-три-метилсилилового эфира изатовой кислоты), то проведение реакции в присутствии Et_3N позволяет получать с хорошим выходом триметилсилиловые эфиры изоцианаткарбоновых кислот, из которых *ортопроизводное склонно к таутомерным превращениям*⁸⁷:



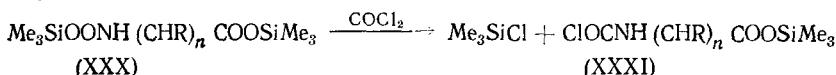
N,O-бис-силилпроизводные в мягких условиях ($0-20^\circ$) могут реагировать с COCl_2 с образованием триметилсилиловых эфиров изоцианаткарбоновых кислот и в отсутствие Et_3N , в то время как в более жестких условиях образуются полимерные продукты предположительно уретидинионовой структуры⁸⁷.

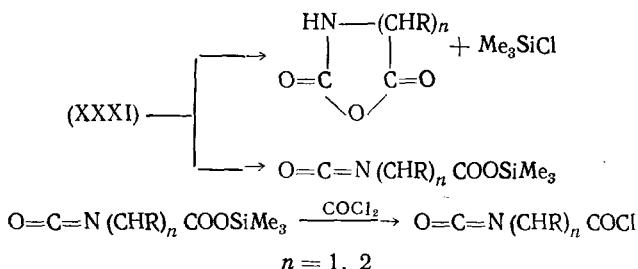
Действие фосгена на 1,6-бензо-3-окса-4,4-диметил-4-сила-5-азациклогексанон-2 приводит к практически количественному образованию ангидрида изатовой кислоты:



N,O-бис-силированные N-ациламинокислоты с трудом реагируют с фосгеном при 80° ; N-карбоксиангидриды образуются в этом случае с низким выходом⁹⁵. Описанные превращения протекают без обращения конфигурации⁹⁵.

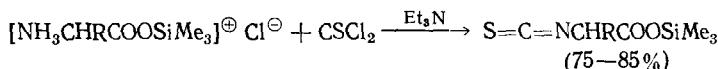
Триметилсилиловые эфиры N-силоксикарбониламинокислот (XXX) при температуре выше 0° легко реагируют с фосгеном с отщеплением двух молекул Me_3SiCl и образованием N-карбоксиангидридов⁹⁷. При этом N-силоксикарбонильная группа проявляет более высокую реакционную способность, чем C-силоксикарбонильная, в результате чего в качестве промежуточных продуктов этой реакции образуются триметилсилиловые эфиры N-галогенкарбониламинокислот (XXXI), которые и циклизуются далее с образованием N-карбоксиангидридов^{97, 98}. В качестве побочных продуктов образуются эфиры или галогенангидриды изоцианаткарбоновых кислот, которые становятся преобладающими в случае β -аминокислот⁹⁷:





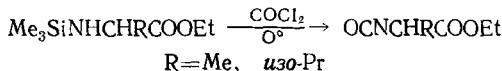
Так как алcoxи- и арилокситриметилсилильные группы еще менее реакционноспособны, чем триметилсиликсикарбонильные (реакционная способность различных силокси-групп по отношению к хлорангидридам уменьшается в ряду $R_2NCOOSiMe_3 > RCOOSiMe_3 > AlkOSiMe_3 > > ArOSiMe_3$)⁹⁶, с помощью фосгена могут быть получены таким способом N-карбоксиангидриды, содержащие силилзамещенные спиртовые или фенольные группы^{97, 98}. Указанный метод получения N-карбоксиангидридов имеет и те преимущества, что по сравнению с известным способом позволяет получать их с более высоким выходом (>90%) и очень высокой степени чистоты. Метод имеет также преимущества перед рассмотренным выше получением N-карбоксиангидридов из триметилсилиловых эфиров N-триметилсилиламинокислот, так как в этом случае исключается опасность побочного образования мочевин.

Взаимодействие тиофосгена с хлоргидратами триметилсилиловых эфиров аминокислот по данным Крихельдорфа⁹⁹ является одним из наиболее удобных препаративных способов получения триметилсилиловых эфиров изотиоцианаткарбоновых кислот:

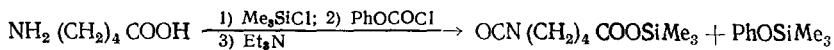


Эти кислоты могут быть использованы¹⁰⁰ в качестве удобных полупродуктов в синтезе свободных изотиоцианаткарбоновых кислот * ($S=C=NCHRCOOH$) и 2,5-тиазолидинионов.

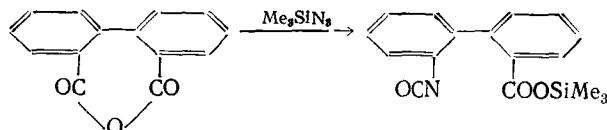
При переходе от триметилсилоловых эфиров к обычным эфирам силированных по азоту аминокислот взаимодействие с COCl_2 заканчивается образованием соответствующих производных изоцианаткарбоновых кислот¹⁰¹:



Показана возможность использования для синтеза этих соединений PhOCOCl вместо COCl_2 :



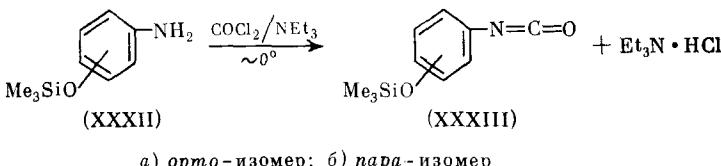
или применения бесфосгенного метода¹⁰²:



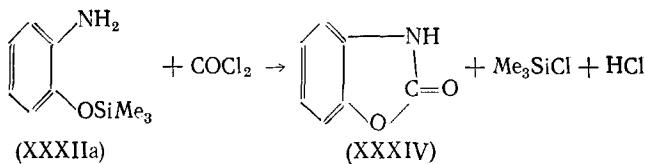
* β -, γ - и ϵ -Изотиоцианаткарбоновые кислоты и их силиловые эфиры исключительно активны физиологически, вызывая сильную крапивную лихорадку. Даже в очень малых дозах они способны вызывать болезненные волдыри и раны ¹⁰⁰.

д) Силилпроизводные аминофенолов

Силилпроизводные аминофенолов энергично вступают в реакцию с фосгеном с образованием разнообразных веществ. Так, если силоксианилины (XXXII) в мягких условиях фосгенирования ($\sim 0^\circ$) и в присутствии Et_3N легко превращаются в соответствующие изоцианаты (XXXIII а, б) ⁸⁸:



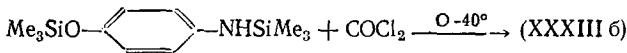
то в условиях ступенчатого повышения температуры (вначале $20-40^\circ$, затем $100-110^\circ$) образования изоцианатов не происходит, так как имеет место расщепление связей $\text{Si}-\text{OC}$. При этом в случае (XXXIIa) основным продуктом является бензоксазолон (XXXIV) ⁸⁸:



а в случае (XXXIIб) — олигомер:

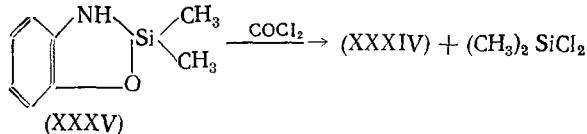


Замещение одного из атомов водорода группы NH_2 на триметилсилильный остаток позволяет получить изоцианат (XXXIIб) из *пара*-изомера ⁸⁸:



Однако выход продукта невелик, так как даже в столь мягких условиях реакция сопровождается побочным образованием полимера приведенной выше структуры.

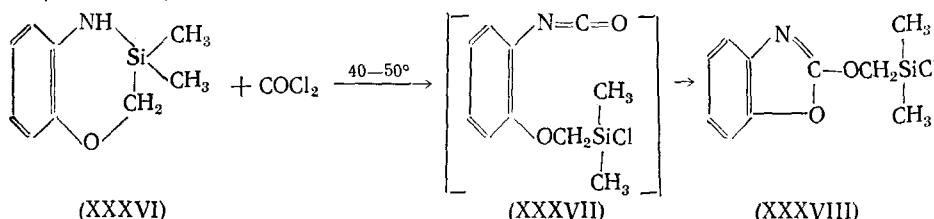
С еще большей легкостью расщепляется связь $\text{Si}-\text{OC}$ в случае циклического соединения (XXXV), которое в реакции с COCl_2 полностью превращается в бензоксазолон уже при температуре -40° и ниже:



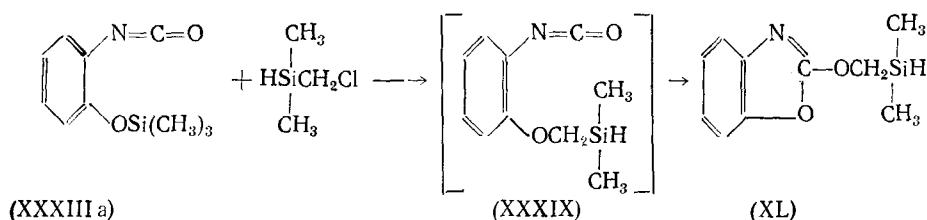
Такое увеличение реакционной способности может быть объяснено увеличением поляризации связи $\text{Si}-\text{O}$ вследствие уменьшения степени двоесвязанности атомов O и Si , вызванного включением на d -орбитали кремния свободной электронной пары не только атома кислорода, но и азота.

Неожиданно протекала реакция COCl_2 с циклическим соединением (XXXVI): вместо ожидаемого изоцианата с хорошим выходом был получен изомерный ему продукт (XXXVIII). Очевидно, образующийся на

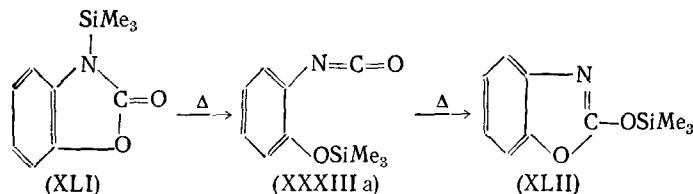
первой стадии изоцианат (XXXVII) нестабилен и быстро изомеризуется в (XXXVIII):



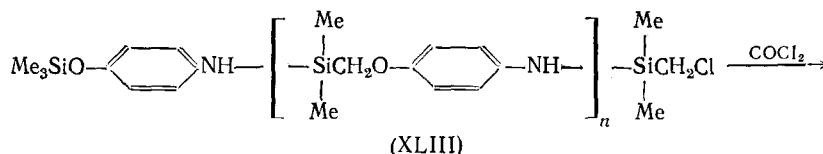
Неустойчивость изоцианатов, содержащих силилметокси-, а также Me_3SiO -группы в *ortho*-положении к группе NCO, подтвердилась и при изучении ряда других превращений⁸⁸. Так, при переалкилировании *o*-триметилсилоксифенилизоцианата (XXXIIIa) хлорметилдиметилсиланом выделяется до 85% теоретически возможного количества Me_3SiCl , однако вместо изоцианата (XXXIX) образуется изомерное ему соединение (XL):

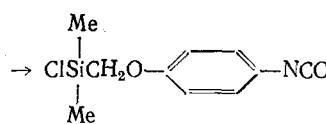


Исходный продукт этой реакции — *o*-триметилсилоксифенилизоцианат (XXXIIa) — наиболее стабильный из рассмотренных *o*-замещенных фенилизоцианатов. Он может быть выделен в аналитически чистом виде перегонкой в вакууме и устойчив при хранении. Тем не менее в сравнительно жестких условиях это соединение также способно к циклизации. Например, было обнаружено, что *N*-триметилсилилбензоксазолон (XL1), образующийся при обработке бензоксазолона триметилхлорсиланом в присутствии Et_3N , уже в условиях его получения (80°) претерпевает внутримолекулярную реакцию β -элиминирования, превращаясь в *o*-триметилсилоксифенилизоцианат (XXXIIa). Последний при нагревании (3 часа, 160 — 200°) изомеризуется в бензоксазоловое производное (XLII) ^{43, 88}:

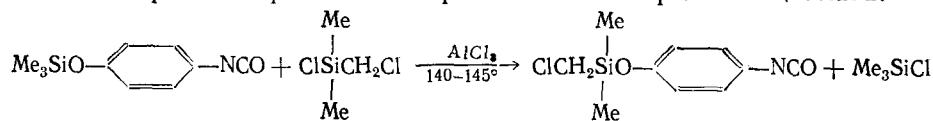


n-Силоксифенилизоцианаты в отличие от *o*-производных вполне устойчивы и могут быть получены не только посредством рассмотренных выше реакций, но и фосгенированием полимера (XLIII) ⁶⁸:



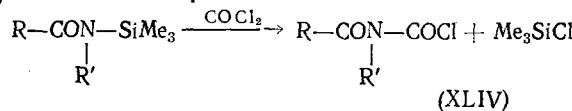


а также переалкилированием *n*-триметилсилоксифенилизоцианата:



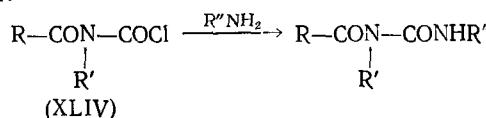
e) N-Силилзамещенные амиды карбоновых кислот

N-Ацилкарбаминоилхлориды. В случае *N*-алкил(арил)-*N*-(триметилсил)амидов реакция с фосгеном, как оказалось, приводит к получению с высокими выходами первых представителей неизвестного ранее класса органических соединений — *N*-алкил(арил)ацилкарбаминоилхлоридов (XLIV)^{9, 43, 80, 84, 103, 104}:



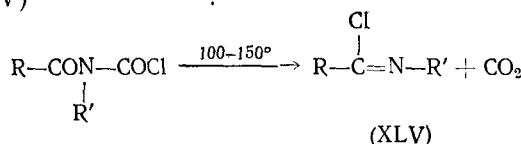
$\text{R}' = \text{Alk, Ar}$

Показано^{9, 43, 104}, что *N*-ацил-*N*-алкилкарбаминоилхлориды (XLIV) при обработке водным аммиаком или аминами превращаются в *N*-ацил-*N*-алкилмочевины:

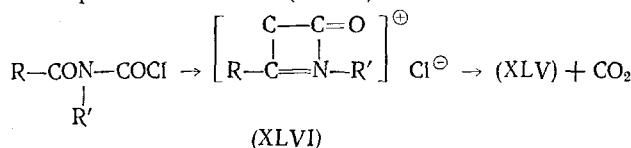


$\text{R}' = \text{Alk}; \text{R}'' = \text{H, Alk}$

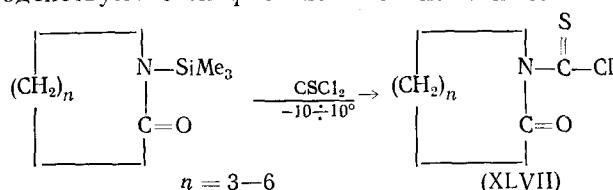
При нагревании ацилкарбаминоилхлоридов (XLIV) до 100—150° происходит их количественное декарбоксилирование до соответствующих имидохлоридов (XLV)^{9, 43, 80, 84, 103, 104}:



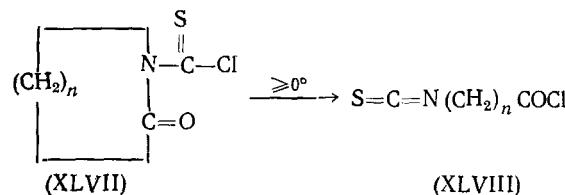
Можно предположить, что разложение этих соединений протекает через промежуточное образование соли (XLVI):



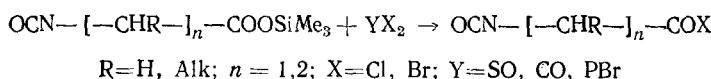
Силированные по азоту лактамы, являющиеся циклическими амидами, взаимодействуют с тиофосгеном по аналогичной схеме¹⁰⁵:



Однако N-хлортиоформилпроизводные (XLVII) уже при 0° изомеризуются в хлорангидриды ω -изотиоцианаткарбоновых кислот (XLVIII), которые могут быть выделены в чистом виде:



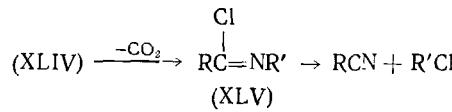
Кислородные аналоги хлорангидридов (XLVIII), т. е. хлорангидриды изоцианаткарбоновых кислот, получены действием COCl_2 , SOCl_2 или PBr_3 на силиловые эфиры изоцианаткарбоновых кислот^{97, 106}:



В отличие от N-алкил(арил)N-силилзамещенных амидов, N-силилзамещенные амиды в реакциях с фосгеном (при температурах не выше комнатной) образуют соответствующие нитрилы^{9, 43, 84, 103, 104}:

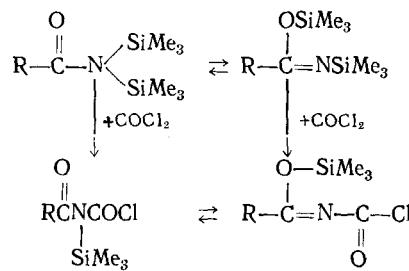


Можно полагать, что и здесь реакция протекает, как и в предыдущих случаях, через образование ацилкарбаминоилхлоридов (XLIV), $\text{R}'=\text{H}$, которые далее распадаются до имидохлоридов (XLV), а последние по известной реакции — до соответствующих нитрилов^{9, 103, 104}:

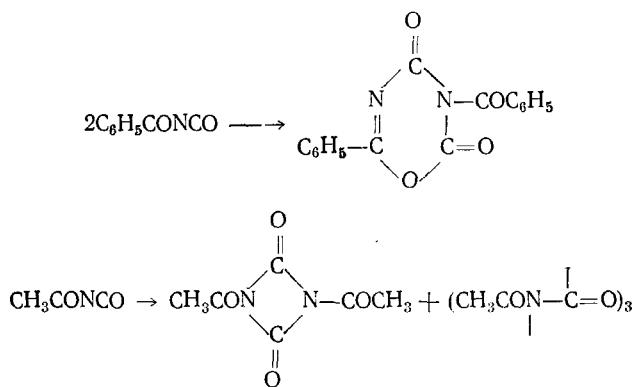


По-видимому, ацилкарбаминоилхлориды с $\text{R}'=\text{H}$, в отличие от соединений с $\text{R}'=\text{Alk}$ или Ar , крайне термически неустойчивы. Аналогичные соотношения характерны, как известно, и для имидохлоридов $\text{RC}(\text{Cl})=\text{NR}'$, которые при $\text{R}'=\text{H}$ также весьма нестабильны.

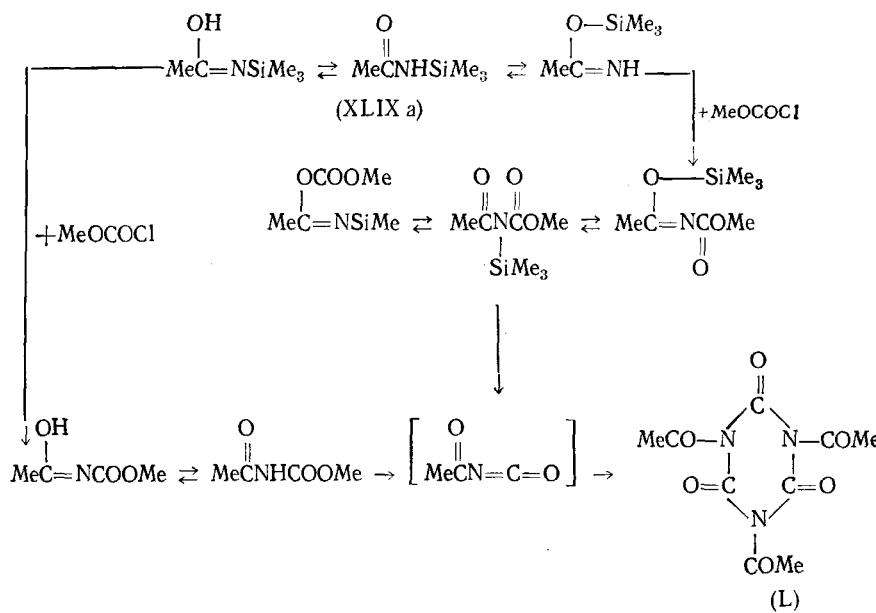
Что касается дисилилзамещенных амидов карбоновых кислот, то с фосгеном они реагируют весьма энергично и образуют смесь ди- и тримерных форм ацилизоцианата^{38, 43, 107}. Реакции вероятно протекают по схемам, включающим образование N-силилзамещенных ацилкарбаминоилхлоридов с $\text{Si}-\text{N}-\text{C}-\text{Cl}$ -системой сопряженных связей⁴³:



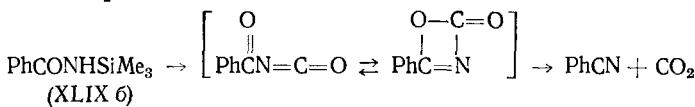
β-Распад этих соединений приводит к ацилизоцианатам, которые вступают в дальнейшие превращения:



Моносилилзамещенные амиды уксусной и бензойной кислот, с учетом трех возможных таутомерных форм их существования, реагируют с метилхлорформиатом различно: в случае силицированного ацетамида (XLIXa) в результате следующих вероятных превращений выделен три-ацетилизоцианурат (L):

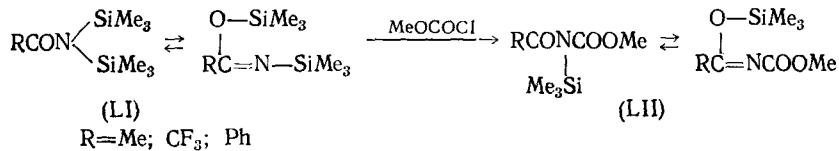


Однако моносилилзамещенный бензамид (**XLIXb**) переходит при этом в бензонитрил. Различие в конечных продуктах реакции обусловлено склонностью бензоилизоцианата, устойчивого в иных условиях, к элиминированию CO_2 :

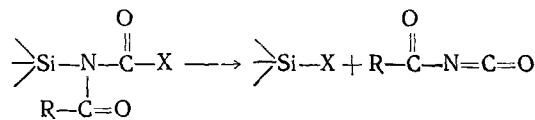


В процессе исследования реакции дисилилзамещенных амидов (LI) с хлорформиатами получен новый класс кремнийорганических соедине-

ний — эфиры силилзамещенных ацилкарбаминовых кислот (LII)⁴³:



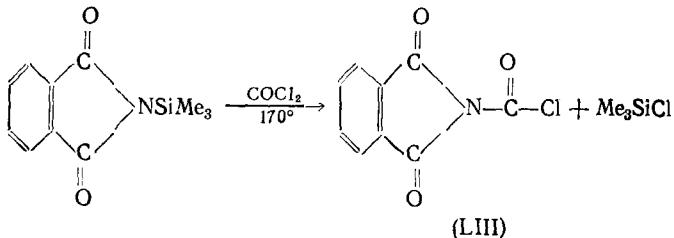
Возможность выделения этих соединений в индивидуальном состоянии в отличие от родственных N-силилзамещенных N-ацилкарбоминоилхлоридов обусловлена существенно меньшей электроотрицательностью алкоксильных групп в β -положении к атому кремния в системе сопряженных связей $\equiv \text{Si}—\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3—\text{C}(\text{X})=\text{O}$ ($\text{X}=\text{OAlk, Cl}$) и, как следствие, меньшей склонностью к β -распаду:



На реакционную способность амидов (LI) оказывает большое влияние электроотрицательность заместителя R, которая в конечном итоге при переходе от метильного к фенильному и трифторметильному определяет падение нуклеофильности молекулы в целом. Действительно, если *bis*-(триметилсилил)ацетамид (LI) ($\text{R}=\text{Me}$) с метилхлорформиатом реагирует легко, то в случае фенильного аналога (LI) ($\text{R}=\text{Ph}$) как в случае дисилилзамещенных аминов, требуется присутствие каталитических количеств H_2SO_4 . Дисилилпроизводное трифторацетамида не вступает в эту реакцию вовсе.

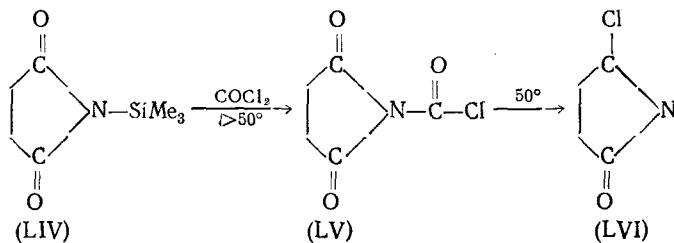
Известно, что амиды карбоновых кислот более слабые основания по сравнению с аминами. Поскольку силилирование по атому азота снижает основность соединений, то дисилилзамещенные амиды должны быть еще менее основными, и, следовательно, менее реакционноспособными по отношению к хлорформиатам, чем соответствующие амины. Наблюдаемая повышенная активность дисилилированных ацет- и бензамида, может быть объяснена их взаимодействием в хлорформиатах в имидольной форме.

N,N-Диацилкарбаминоилхлориды^{107, 108}. В отличие от N-ацил-N-алкил(арил)карбаминоилхлоридов N-хлоркарбонилфталимид (LIII), т. е. первый представитель *N,N*-диацилкарбаминоилхлоридов, образуется лишь в жестких условиях, например в кипящем псевдокумоле при фосгенировании N-триметилсилилфталимида:

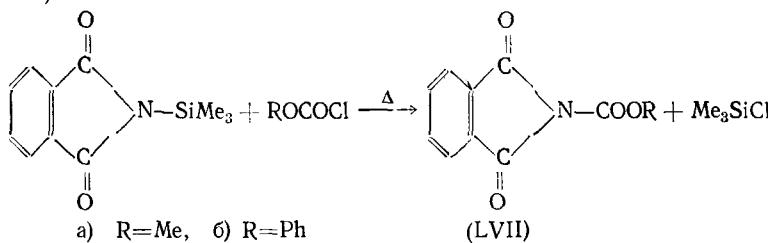


Напротив, N-триметилсилилсукцинимид (LIV) энергично реагирует с COCl_2 , а образующийся N-хлоркарбонилсукцинимид (LV) декарбокси-

лируется в условиях реакции до 2-хлор- Δ^4 -пирролиона-5 (LVI):



Н-Триметилсилилфталимид с метил- и фенилхлорформиатом, как и с COCl_2 , взаимодействуют с расщеплением связи Si—N, и образованием соответствующих N-метоксикарбонил- и N-феноксикарбонилфталимидов (LVIIa и б):

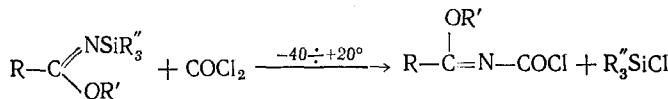


Термическая стабильность *N*-феноксикарбонильного производного фталимида выше, чем *N*-хлоркарбонилфталимида; оно декарбоксилируется лишь в кипящем гексаметаполе (230—240°).

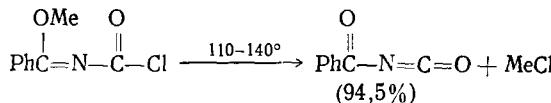
ж) N-Силилзамещенные иминоэфиры и амидины

N-Силилзамещенные иминоэфиры оказались значительно стабильнее исходных иминоэфиров, что, позволяет проводить с ними ранее трудно контролируемые превращения.

Например, обнаружено ¹⁰⁹, что при действии фосгена на иминоэфиры образуются N-хлоркарбонилиминоэфиры. Реакция фосгена с N-силиминоэфирами протекает в несравненно более мягких условиях и приводит к образованию N-хлоркарбонилиминоэфиров с более высокими выходами ^{43, 80, 110}:

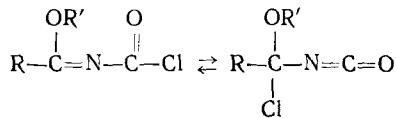


Полученные N-хлоркарбонилиминоэфиры являются термически неустойчивыми соединениями, склонными к образованию ацилизоцианатов при нагревании^{43, 80, 110}:

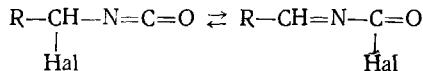


В ИК-спектрах N-хлоркарбонилиминоэфиров помимо интенсивных полос поглощения групп $C=N$ (1640 cm^{-1}) и $C=O$ (1760 cm^{-1}) содержится полоса поглощения слабой интенсивности — $N=C=O$ -группы при 2252 cm^{-1} . Одновременное присутствие этих полос в подобного рода сое-

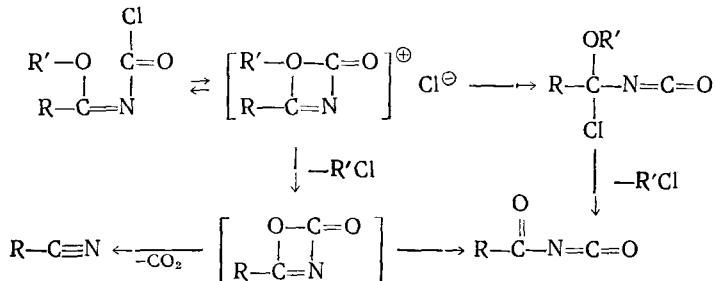
динениях авторы¹⁰⁹ объясняют существованием тautомерного равновесия:



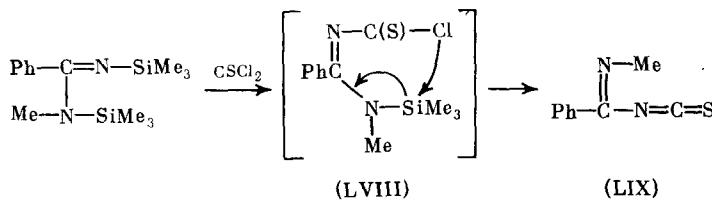
которое аналогично известному случаю равновесия α -галогензамещенных изоцианатов ¹¹¹:



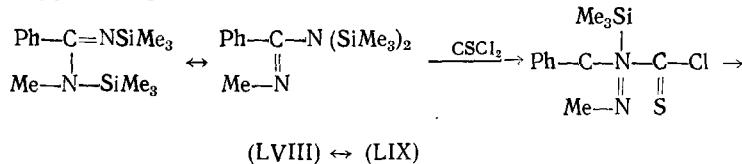
Однако, на наш взгляд, нельзя исключить и возможность существования N-хлоркарбонилиминоэфиров в виде переходного «ониевого» комплекса, который претерпевает следующие превращения ⁴²:



Исследовав реакцию N-метил-N,N'-бис-(trimетилсилил) бензамидина с тиофосгеном, авторы ¹¹² приводят следующую схему образования N-метилбензимидозотиоцианата (LIX):

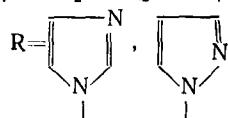
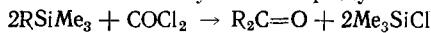


Следует отменить, однако, что равновероятными представляются минимум два других варианта:

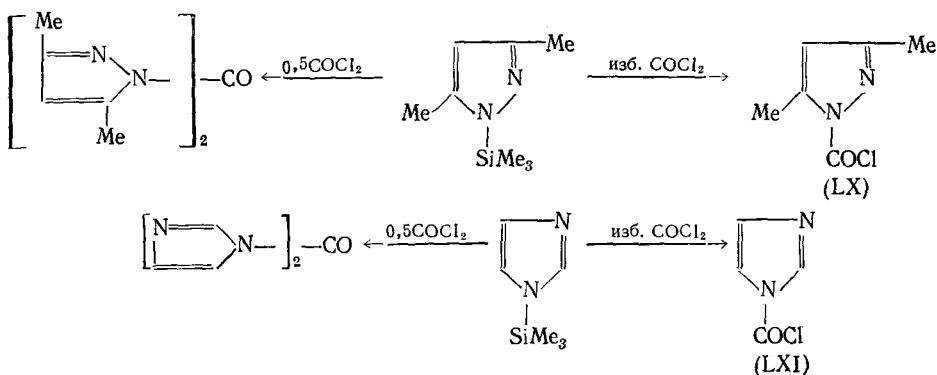


3) N-Силилзамещенные азолы

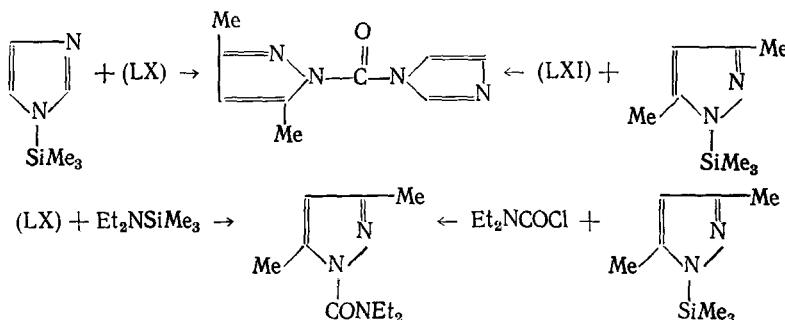
Еще в 1960 г. Биркофер и сотр. показали, что N- trimетилсилилзамещенные диазолы практически количественно реагируют с фосгеном при 0—20° с образованием соответствующих продуктов ацилирования¹¹³:



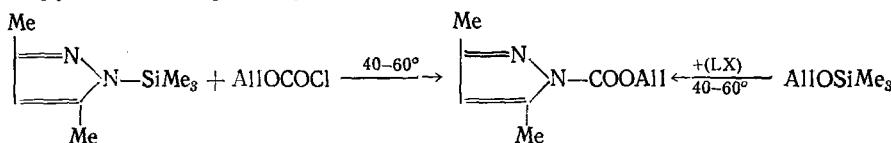
Оказалось, однако, что характер конечных продуктов определяется соотношением исходных реагентов и порядком их введения в реакцию



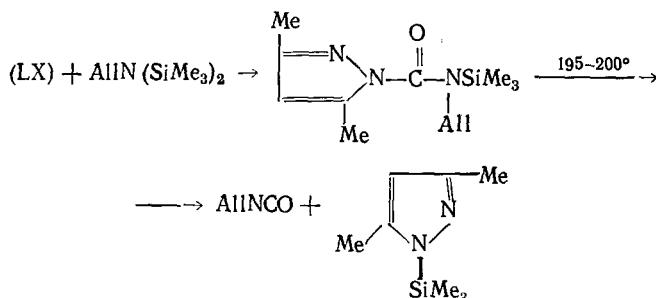
Карбаминоилхлориды (LX), (LXI) и Et_2NCOCl с N-силилзамещенными азолами образуют симметрично и несимметрично построенные карбонильные соединения⁹⁰:



В отличие от COCl_2 и карбаминоилхлоридов аллилхлоркарбонат менее реакционноспособен по отношению к N-триметилсилидиазолам и реагирует с ними при нагревании:



С $\text{AlIN}(\text{SiMe}_3)_2$ карбаминоилхлориды (LX) и (LXI) образуют соответствующую мочевину, пиролиз которой в условиях синтеза приводит к AlINCO :



ЛИТЕРАТУРА

1. G. M. Dyson, Chem. Rev., 4, 109 (1927).
2. K. E. Jackson, J. Chem. Educ., 1933, 624.
3. A. Criscuoli, Chem. Ind. Agr. Biol., 14, 271 (1938).
4. J. H. Saunders, R. J. Sloccombe, Chem. Rev., 43, 203 (1948).
5. R. G. Arnold, J. A. Nelson, J. J. Verbanc, Chem. Rev., 57, 47 (1957).
6. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg. Thieme Verlag, Stuttgart, 1952, S. 101.
7. M. Matzner, R. P. Kurkijy, R. J. Cotter, Chem. Rev., 4, 645 (1964).
8. H. Babad, A. G. Zeiler, Chem. Rev., 73, 75 (1973).
9. В. П. Козюков, Канд. дисс., ГНИИХТЭОС, М., 1969.
10. A. E. Pirce, Silylation of Organic Compounds, Pierce Chemical Co., Rockford, Illinois, 1968.
11. М. В. Кащутина, С. Л. Иоффе, В. А. Тартаковский, Успехи химии, 44, 1620 (1975).
12. В. Ф. Миронов, В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, Ж. общ. химии, 36, 1860 (1966).
13. В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, В. Ф. Миронов, Кремнийорганические соединения. Труды совещания. НИИХХИМ, М., 1966, вып. 1, стр. 52.
14. В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, В. Ф. Миронов, Ж. общ. химии, 38, 1179 (1968).
15. В. Ф. Миронов, В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, В. Ф. Миронов, Кремнийорганические соединения. Труды НИИХХИМ, М., 1972, вып. 1, стр. 63.
16. Г. Д. Хатунцев, Канд. дисс., ГНИИХТЭОС, М., 1974 г.
17. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев, IV Междунар. симпозиум по химии кремнийорганических соединений. Тезисы докладов, ВНИИХХИМ, М., 1975, т. 1/2, стр. 56.
18. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев, А. А. Буяков, В. Л. Козликов, Авт. свид. СССР № 293811 (1969); Бюлл. изобр., 1971, № 6.
19. T. Janaka, H. Kyoke, T. Nonako, Kogyo Kagaku Zasshi, 71, 2088 (1968); С. А., 70, 48367 (1969).
20. В. Ф. Миронов, В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, ДАН СССР, 178, 358 (1968).
21. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев, В. Л. Козликов, Ж. общ. химии, 43, 616 (1973).
22. В. Ф. Миронов, В. Л. Козликов, В. П. Козюков, Н. С. Федотов, Г. Д. Хатунцев, В. Д. Шелудяков, Там же, 41, 2470 (1971).
23. В. Ф. Миронов, В. Л. Козликов, Н. С. Федотов, Г. Д. Хатунцев, В. Д. Шелудяков, Там же, 42, 1365 (1972).
24. G. D. Cooper, J. Org. Chem., 26, 925 (1961).
25. В. Л. Козликов, Канд. дисс., ГНИИХТЭОС, М., 1971.
26. Пат. США 3595974 (1971); С. А., 75, 152338 (1971).
27. R. Müller, D. Mross, Z. Chem., 11, 382 (1971).
28. В. Ф. Миронов, В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, ДАН СССР, 179, 600 (1968).
29. Н. С. Федотов, И. Г. Рыбалька, В. П. Козюков, В. Л. Козликов, В. Д. Шелудяков, В. Ф. Миронов, Ж. общ. химии, 39, 2011 (1969).
30. Н. П. Сметанкина, Н. И. Мирян, В. Е. Дидковский, Там же, 39, 2016 (1969).
31. Пат. США 3502704 (1970); РЖХим., 1971, 13C3112.
32. H. Holtschmidt, G. Oertel, Angew. Chem., 75, 795 (1962).
33. Нидерл. пат. 6410323 (1965); С. А., 63, 8403 (1965).
34. Пат. ФРГ 1066582 (1960); С. А., 55, 18666 (1961).
35. Пат. США 3519579 (1970); РЖХим., 1971, 9C682.
36. Пат. США 3419422 (1968); РЖХим., 1970, 12C1948.
37. Пат. США 3584024 (1971); Offic. Gaz., 887, 654 (1971).
38. Е. С. Родионов, Канд. дисс. ГНИИХТЭОС, М., 1973.
39. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, Е. С. Родионов, См 17, стр. 50.
40. Л. Соммер, Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений, «Мир», М., 1966, стр. 176.
41. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев, В. П. Козюков, Ж. общ. химии, 42, 2710 (1972).
42. V. F. Mironov, V. D. Sheludyakov, V. P. Kozukov, II Int. Symp. on Organosilicon Chemistry, Bordeaux, 1968, p. 136.
43. V. F. Mironov, V. D. Sheludyakov, V. P. Kozukov, Organometal. Chem. Syn., 1, 329 (1972).
44. A. W. P. Jarvie, Organometal. Chem. Rev., Sect. A, 6, 153 (1970).
45. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. А. Чернышов, Синтез кремнийорганических мономеров, Изд. АН СССР, М., 1961.
46. В. Д. Шелудяков, В. Ф. Миронов, Успехи химии, 46, 2203 (1977).
47. В. Д. Шелудяков, Е. Г. Горлов, С. С. Мхитарян, В. Ф. Миронов, Методы синтеза и свойства кремнийсодержащих карбонатов. НИИХХИМ, М., 1976.
48. Y. Yamamoto, D. S. Tarbell, J. Org. Chem., 36, 2954 (1971).
49. H. R. Kricheldorf, Chem. Ber., 105, 3958 (1972).

50. M. Paul, I. Dunogues, R. Calas, E. Fraïnnet, *J. Organometal. Chem.*, **38**, 267 (1972).

51. H. Breederveld, *Rev. trav. chim.*, **81**, 276 (1962).

52. В. Ф. Миронов, В. П. Козюков, В. П. Булатов, *Ж. общ. химии*, **43**, 2089 (1973).

53. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев, В. Л. Козликов, Авт. свид. СССР № 330173 (1970); Бюлл. изобр., 1972, № 8.

54. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, В. Л. Козликов, Авт. свид. СССР № 228028 (1967); Бюлл. изобр., 1968, № 31.

55. В. Д. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев, В. Ф. Миронов, *Ж. общ. химии*, **43**, 2697 (1973).

56. Г. Д. Хатунцев, В. Д. Шелудяков, В. Ф. Миронов, *Там же*, **44**, 2150 (1974).

57. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев, *Там же*, **42**, 2118 (1972).

58. О. В. Смирнова, Т. С. Кленова, Г. Д. Хатунцев, В. Д. Шелудяков, Н. В. Миронова, А. И. Серебренникова, Высокомол. соед., **A16**, 1940 (1974).

59. J. Rump, U. Wannagat, *Monatsh. Chem.*, **93**, 325 (1962).

60. J. Rump, U. Wannagat, *Ann. Chem.*, **652**, 21 (1962).

61. U. Wannagat, H. Bürger, C. Kruger, J. Rump, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **321**, 208 (1963).

62. O. Glemser, H. Kluver, *Chem. Ber.*, **103**, 3661 (1970).

63. В. Д. Шелудяков, Е. С. Родионов, А. Д. Кирилин, В. Ф. Миронов, *Ж. общ. химии*, **46**, 2265 (1976).

64. C. Larsen, V. Anthoni, C. Christophersen, P. H. Nielsen, *Acta Chem. Scand.*, **23**, 322 (1969).

65. O. Glemser, U. Biermann, M. Fild, *Chem. Ber.*, **100**, 1082 (1967).

66. W. Lidy, W. Sundermeyer, *Там же*, **106**, 587 (1973).

67. W. Lidy, W. Sundermeyer, *Tetrahedron Letters*, **1973**, 1449.

68. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, *Ж. общ. химии*, **39**, 2598 (1969).

69. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, *ДАН СССР*, **190**, 110 (1970).

70. В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, В. Ф. Миронов, *Франц. пат.* 1563380 (1967); *С. А.*, **71**, 81516 (1969).

71. V. P. Kozjukov, V. D. Scheludjakov, V. F. Mironov, 3642854 (1972); *Offic. Gaz.*, **895**, № 3, 1070 (1972).

72. V. P. Kozjukov, V. D. Scheludjakov, V. F. Mironov, 1235156 (1971); *С. А.*, **75**, 77492 (1971).

73. В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, В. Ф. Миронов, Г. Д. Хатунцев, Авт. свид. СССР № 239945 (1969); Бюлл. изобр., 1969, № 12.

74. Г. С. Бородавченко, М. В. Соболевский, Э. Г. Новицкий, В. В. Северный, В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, Авт. свид. СССР № 263880 (1969); Бюлл. изобр., 1970, № 8.

75. В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, В. Ф. Миронов, *Успехи химии*, **44**, 897 (1975).

76. В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, В. Ф. Миронов, *Там же*, **45**, 479 (1976).

77. Г. С. Гольдин, В. Г. Поддубный, Е. С. Смирнова, В. П. Козюков, *Ж. общ. химии*, **43**, 344 (1973).

78. В. П. Козюков, В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, Авт. свид. СССР № 215992 (1967); Бюлл. изобр., 1968, № 7.

79. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, Г. Д. Хатунцев, *ДАН СССР*, **181**, 115 (1968).

80. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, Конф. по химии и применению кремнийорганических соединений, Тезисы докладов, НИИТЭХИМ, М., 1968, стр. 51.

81. Ю. И. Дергунов, А. В. Павлычева, В. Д. Шелудяков, И. А. Востоков, Ю. И. Мушкин, В. Ф. Миронов, В. П. Козюков, *Ж. общ. химии*, **42**, 2501 (1972).

82. И. А. Востоков, Ю. И. Дергунов, В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, В. Ф. Миронов, В. Ж. Анисимова, *Там же*, **43**, 623 (1973).

83. В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, В. Ф. Миронов, *Успехи химии*, **42**, 1451 (1973).

84. И. А. Востоков, Ю. И. Дергунов, В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, *Ж. общ. химии*, **44**, 2156 (1974).

85. Г. С. Гольдин, В. Г. Поддубный, Е. С. Смирнова, А. А. Симонова, В. П. Козюков, *Там же*, **42**, 2722 (1972).

86. В. Ф. Миронов, В. П. Козюков, Авт. свид. СССР № 374317 (1971); Бюлл. изобр., 1973, № 15.

87. В. П. Козюков, Н. В. Миронова, Г. И. Орлов, В. Ф. Миронов, I Всесоюзн. симпозиум «Строение и реакционная способность кремнеорганических соединений», Тезисы докладов, Иркутск, 1977, стр. 120.

88. В. П. Козюков, В. Ф. Миронов, *Ж. общ. химии*, **44**, 553 (1974).

89. В. Ф. Миронов, М. В. Цотадзе, Т. К. Гар, И. М. Гвердцители, *Там же*, **45**, 2185 (1975).

90. В. Ф. Миронов, С. В. Шелудякова, В. Д. Шелудяков; см. ⁸⁷, стр. 130.

91. В. Д. Шелудяков, Е. С. Родионов, Г. Д. Хатунцев, В. Ф. Миронов, *Ж. общ. химии*, **42**, 367 (1972).

92. *H. С. Федотов, И. Г. Рыбалка, В. Ф. Миронов*, Кремнийсодержащие лактоны и лактамы, М., НИИТЭХИМ, 1975, стр. 27.

93. *L. Birkofe, H. R. Kühnau, A. Ritter*, *Chem. Ber.*, **93**, 2810 (1960).

94. *H. R. Kricheldorf*, *Makromol. Chem.*, **149**, 127 (1971).

95. *H. R. Kricheldorf*, *Chem. Ber.*, **103**, 3353 (1970).

96. *H. R. Kricheldorf*, *Там же*, **104**, 3146, 3156 (1971).

97. *H. R. Kricheldorf*, *Там же*, **104**, 87 (1971).

98. *R. Wies, P. Pfaender*, *App. Chem.*, **1973**, 1269.

99. *H. R. Kricheldorf*, *Ann. Chem.*, **748**, 101 (1971).

100. *H. R. Kricheldorf*, *Angew. Chem.*, **82**, 550 (1970).

101. *C. В. Рогожин, Ю. А. Давидович, С. М. Андреев*, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1971**, 1593.

102. *H. R. Kricheldorf*, *Makromol. Chem.*, **176**, 2755 (1975).

103. *В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков*, *Ж. общ. химии*, **39**, 220 (1969).

104. *В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков*, *ДАН СССР*, **192**, 1056 (1970).

105. *H. R. Kricheldorf*, *Angew. Chem.*, **87**, 517 (1975).

106. *H. R. Kricheldorf, E. Leppert*, *Makromol. Chem.*, **158**, 223 (1972).

107. *В. Д. Шелудяков, А. С. Ткачев, С. В. Шелудякова, В. Ф. Миронов*, *Ж. общ. химии*, **47**, 1063 (1977).

108. *В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, А. Д. Кирилин, А. С. Ткачев*, см. ¹⁷, стр. 59.

109. *Л. И. Самарай, В. П. Белая, О. В. Вишневский, Г. И. Деркач*, *Ж. орг. химии*, **6**, 85 (1970).

110. *В. Ф. Миронов, В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков*, *ДАН СССР*, **199**, 103 (1971).

111. *H. Holtschmidt*, *Angew. Chem.*, **74**, 848 (1962).

112. *G. Barnikow, H. Ebeling*, *Z. Chem.*, **11**, 421 (1971).

113. *L. Birkofe, P. Richter, A. Ritter*, *Chem. Ber.*, **93**, 2804 (1960).