



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 215 744** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁷ **C 07 F 7/10**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 2002116749/04, 25.06.2002

(24) Дата начала действия патента: 25.06.2002

(46) Дата публикации: 10.11.2003

(56) Ссылки: SU 615083 A, 15.07.1978. SU 527436 A, 05.09.1977. SU 499266 A, 15.01.1976. ШЕЛУДЯКОВ В.Д. и др. Кремнийалкилирование О-силилуретанов. ЖОХ. 1983, №2, с.469-470.

(98) Адрес для переписки:
117571, Москва, пр. Вернадского, 86, МИТХТ,
отдел защиты интеллектуальной собственности,
В.Ю.Макотинскому

(71) Заявитель:

Московская государственная академия тонкой
химической технологии им. М.В. Ломоносова

(72) Изобретатель: Кирилин А.Д.,
Жвакина Л.А., Белова Л.О., Чернышев Е.А.

(73) Патентообладатель:
Московская государственная академия тонкой
химической технологии им. М.В. Ломоносова

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ
2,2,7,7-ТЕТРАМЕТИЛ-4,9-БИС(ДИМЕТИЛАМИНО)-ТЕТРАГИДРО-1,6,4,9,2,7-ДИОКСАДИАЗ
АДИСИЛЕЦИН-5,10(2Н,7Н)-ДИОНА

(57) Реферат:
Описывается способ получения
2,2,7,7-тетраметил-4,9-бис(диметиламино)-тетрагидро-1,6,4,9,2,7-диоксадиазадисилецин-5,10(2Н, 7Н)-диона, заключающийся во взаимодействии О-силилуретана общей

формулы $\text{Me}_3\text{SiOC}(\text{O})\text{NRR}'$, где $\text{R} = \text{H}$, SiMe_3 ; $\text{R}' = \text{NMe}_2$, с диметилхлорметилсиланом или смесью его с гексаметилдисилазаном при кипячении в течение 30-40 мин. Техническим результатом является упрощение процесса и повышение выхода целевого продукта.

RU 2 215 744 C1

RU 2 215 744 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 215 744** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁷ **C 07 F 7/10**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2002116749/04, 25.06.2002

(24) Effective date for property rights: 25.06.2002

(46) Date of publication: 10.11.2003

(98) Mail address:
117571, Moskva, pr. Vernadskogo, 86, MITKhT,
otdel zashchity intellektual'noj
sobstvennosti, V.Ju.Makotinskomu

(71) Applicant:
Moskovskaja gosudarstvennaja akademija
tonkoj khimicheskoy tekhnologii im. M.V.
Lomonosova

(72) Inventor: Kirilin A.D.,
Zhvakina L.A., Belova L.O., Chernyshev E.A.

(73) Proprietor:
Moskovskaja gosudarstvennaja akademija
tonkoj khimicheskoy tekhnologii im. M.V.
Lomonosova

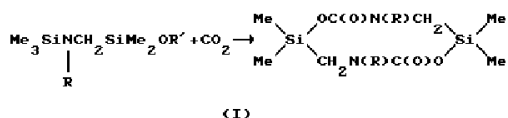
(54) METHOD FOR PREPARING 2,2,7,7-TETRAMETHYL-4,9-BIS-(DIMETHYLAMINO)-
TETRAHYDRO-1,6,4,9,2,7-DIOXADIAZADISILECIN-5,10(2H,7H)-DIONE

(57) Abstract:
FIELD: organic chemistry, chemical
technology. SUBSTANCE: invention describes
method for preparing 2,2,7,7-
tetramethyl-4,9-bis-(dimethylamino)-tetrahydr
o-1,6,4,9,2,7-dioxadiazadisilecin-5,10(2H,
7H)-dione. Method involves interaction of

O-silylurethan of the general formula
 $\text{Me}_3\text{SiOC(O)NRR}'$, wherein R is hydrogen
atom, SiMe_3 ; R' is NMe_2 with
dimethylchloromethylsilane or its mixture
with hexamethyldisilazane at boiling for
30-40 min. EFFECT: simplified process,
enhanced yield of end product. 2 ex

Предлагаемое изобретение относится к области синтеза производных 2,5-дисилапиперазинов, а именно ранее неизвестного 2,2,7,7-тетраметил-4,9-бис(диметиламино)-тетрагидро-1,6,4,9,2,7-диоксадиазасилецин-5,10(2Н, 7Н)-диона, для получения кремнийсодержащих карбаминилхлоридов, используемых при получении уретанов, мочевины, биологически активных продуктов (А.Д. Кирилин, В.Д. Шелудяков, В.Ф. Миронов. А.с. 527436, 1976).

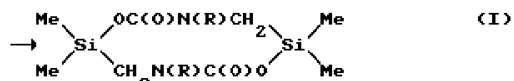
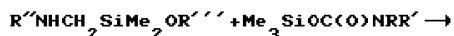
Известен способ получения производных 2,5-дисилапиперазина, близких по составу и строению соединений, а именно производных 4,9-диаза-2,7-диокса-1,6-дисилациклодекан-3,8-диона, путем карбоксилирования карбаминилсиланов.



где R, R' = Alk.

Время реакции составляет 3 ÷ 5 часов, выход целевого продукта 88,4 ÷ 96,8% (А.Д. Кирилин, В.Д. Шелудяков, В.Ф. Миронов. А.с. СССР 499266).

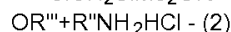
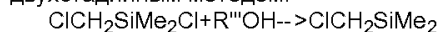
Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является способ получения производных 2,5-дисилапиперазина, а именно производных 4,9-диаза-2,7-диокса-1,6-дисилациклодекан-3,8-диона (А.Д. Кирилин, В.Д. Шелудяков, И.Б. Кокурочинкова, В.Ф. Миронов. А.с. СССР 615083), заключающийся во взаимодействии карбаматов общей формулы $\text{Me}_3\text{SiOC(O)NRR}'$ (где R = Et, R' = Et) с аминометилдиметилалкоксиланами при нагревании.



где R = R' = Et, R'' = Alk, R''' = Me, Et.

Время реакции составляет 8 ÷ 10 часов, а выход целевого продукта 87 ÷ 96,8%.

Недостатком метода является низкий выход целевого продукта, который объясняется необходимостью синтеза исходных аминометилдиметилалкоксиланов двухстадийным методом:



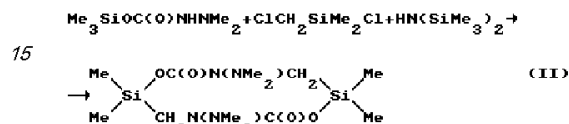
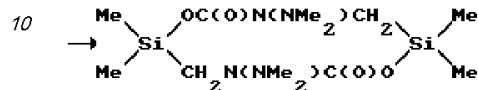
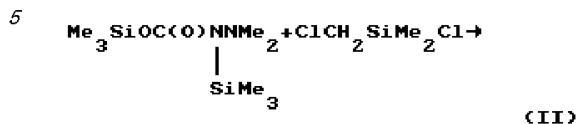
Суммарное время синтеза аминометилдиметилалкоксилана составляет 32-42 часа (реакция 1 - 2 часа, реакция 2 - 30+40 часов), а выход не превышает 40%, считая на исходный диметилхлорметилхлорсилан (Е.С. Родионов, Дисс. канд. хим. наук, М., ГНИИХТЭОС, 1973, 173с.).

Целью настоящего изобретения является упрощение процесса и повышение выхода целевого продукта.

Поставленная цель достигается путем использования в реакции с карбаматами

общей формулы $\text{Me}_3\text{SiOC(O)NRR}'$ (где R = H, SiMe₃; R' = NMe₂)

диметилхлорметилхлорсилана или его смеси с гексаметилдисилазаном.



Процесс осуществляют путем нагревания исходных веществ до прекращения выделения триметилхлорсилана. Время реакции 30 ÷ 40 минут. Выход целевого продукта составляет 97 ÷ 98%.

Пример 1

К смеси 15,65 г (0,0888 моль) триметилсилилового эфира N,N-диметилкарбазиновой кислоты, 11,46 г (0,0710 моль) гексаметилдисилазана и 60 мл абсолютного гексана добавляли при перемешивании 25,41 г (0,1776 моль) диметилхлорметилхлорсилана. Кипятили 30 минут. Растворитель удалили. Получили 13,86 г (97,4%) 2,2,7,7-тетраметил-4,9-бис(диметиламино)-тетрагидро-1,6,4,9,2,7-диоксадиазасилецин-5,10(2Н, 7Н)-диона с Т пл = 103-105°C. ИК-спектр, см⁻¹: 1670 (C=O). ПМР-спектр (δ, м.д.): 0,13 (SiMe₃), 2,57 (NMe₂). Найдено, %: С 45,01; Н 8,85; N 8,91; Si 17,73. С₁₂H₂₈O₄N₂Si₂ Вычислено, % С: 44,97; Н 8,81; N 8,74; Si 17,52.

Пример 2

Смесь 15 г (0,0851 моль) триметилсилилового эфира N,N-диметилкарбазиновой кислоты и 12,18 г (0,0851 моль) диметилхлорметилхлорсилана кипятили с головкой полной конденсации до прекращения выделения триметилхлорсилана. Реакционную массу отфильтровали. Получили 13,37 г (98%) 2,2,7,7-тетраметил-4,9-бис(диметиламино)-тетрагидро-1,6,4,9,2,7-диоксадиазасилецин-5,10(2Н, 7Н)-диона с Т пл = 104-105°C. Таким образом, предложенный способ позволяет легко, в одну стадию получить с высоким выходом ранее неизвестный 2,2,7,7-тетраметил-4,9-бис(диметиламино)-тетрагидро-1,6,4,9,2,7-диоксадиазасилецин-5,10(2Н, 7Н)-дион.

Формула изобретения:

Способ получения

2,2,7,7-тетраметил-4,9-бис(диметиламино)-тетрагидро-1,6,4,9,2,7-диоксадиазасилецин-5,10(2Н, 7Н)-диона, заключающийся в том, что осуществляют взаимодействие О-силилуретанов общей формулы $\text{Me}_3\text{SiOC(O)NRR}'$, где R = H, SiMe₃; R' = NMe₂, с диметил-хлорметилхлорсиланом или смесью диметилхлорметилхлорсилана с гекса-метилдисилазаном при кипячении в течение 30 ÷ 40 мин.