

СИНТЕЗ 2,2'-БИС(СИЛИЛ)АЗОБЕНЗОЛОВ ОКИСЛЕНИЕМ 2-(СИЛИЛ)АНИЛИНОВ

© 2020 г. Н. Ф. Лазарева*, Б. А. Гостевский

Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук,
ул. Фаворского 1, Иркутск, 664033 Россия

*e-mail: nataly_lazareva@irioch.irk.ru

Поступило в Редакцию 20 июня 2019 г.

После доработки 20 июня 2019 г.

Принято к печати 25 июня 2019 г.

Разработан метод синтеза 2,2'-бис(триметилсилил)- и 2,2'-бис(триэтоксисилил)азобензолов на основе реакции окисления 2-(силил)анилинов окисью триметиламина и *N*-метилморфолина в присутствии CuX (X = Cl, Br).

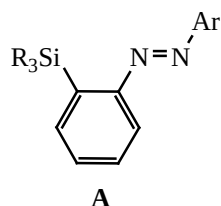
Ключевые слова: 2-(силил)анилины, окисление, 2,2'-бис(триметилсилил)азобензол, 2,2'-бис(триэтоксисилил)азобензол

DOI: 10.31857/S0044460X20010126

Молекулярный дизайн, разработка новых методов синтеза и изучение физико-химических свойств ароматических азосоединений привлекают внимание исследователей на протяжении нескольких десятилетий (см., например, обзоры [1–8]). Повышенный интерес обусловлен как их способностью к *цис/транс*-фотоизомеризации, так и их широким применением в химии материалов, медицинской и аналитической химии, химической и пищевой промышленности. В 2001 г. были синтезированы первые представители 2-силилзамещенных азобензолов **A** (схема 1), представляющих особый интерес [9–18].

Способность атома кремния к расширению координационного числа при взаимодействии с азотсодержащими лигандами (см., например, [19, 20]) проявилась и в 2-(фторсилил)азобензолах образованием внутримолекулярной координационной связи N=N→Si–F. Наиболее важный результат

Схема 1.



этих исследований заключается в установлении взаимосвязи между процессом обратимой *цис/транс*-фотоизомеризации 2-(фторсилил)замещенных азобензолов и изменением координационного числа атома кремния. Эта способность обеспечивает потенциальную возможность применения таких соединений при создании молекулярных переключателей, нелинейных оптических устройств, систем записи и хранения информации, альтернативных источников энергии. Поэтому разработка эффективных способов синтеза Si-содержащих азобензолов является одной из приоритетных задач кремнийорганической химии. В настоящее время существует несколько подходов к синтезу 2-силилзамещенных азобензолов. Основным и хорошо апробированным методом их получения является взаимодействие хлорсиланов с литирированными азобензолами (схема 2) [9–15]. Согласно данным работы [9], в качестве исходного соеди-

Схема 2.

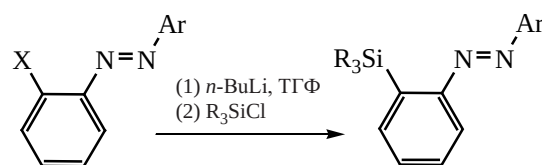
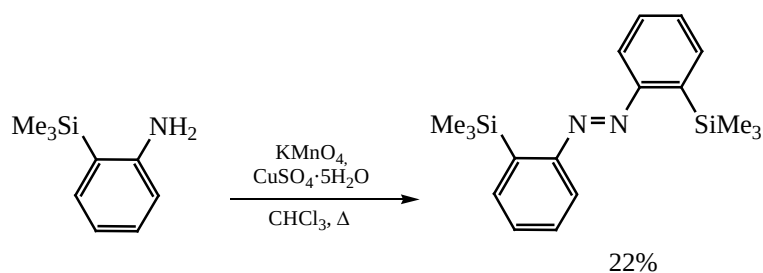


Схема 3.



нения в этих реакциях предпочтительно использовать 2-иодазобензол, так как применение 2-бромазобензола значительно снижает выход целевого продукта (выход 2-триметилсилилазобензола составляет 80 и 25% соответственно).

В последнее время интенсивно изучаются методы прямого СН-силилирования ароматических соединений [21]. 2-(Триэтилсилил)азобензол был синтезирован по реакции СН-силилирования азобензола триэтилсиланом в присутствии $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ с выходом 49% [22]. Авторами [9] был разработан метод получения симметричного 2,2'-бис(триметилсилил)азобензола с выходом 22% окислением соответствующего 2-(триметилсилил)анилина перманганатом калия (схема 3).

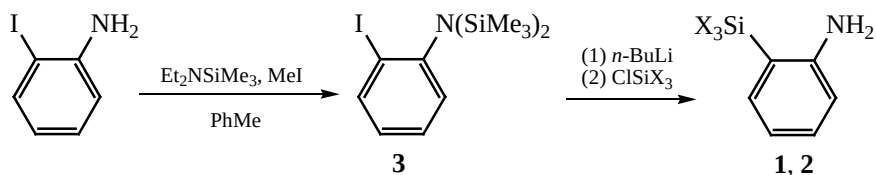
К сожалению, этот метод не получил дальнейшего развития. Однако методы синтеза органических азобензолов, основанные на реакциях окисления анилинов различными окислителями интенсивно развиваются в последние годы. Наличие кремнийсодержащего заместителя в бензольном кольце, особенно содержащего лабильные, легко гидролизующиеся связи Si–X (X = Hlg, OR или NR^1R^2), накладывает ряд ограничений на использование этого метода. Однако можно надеяться, что применение мягких окислителей позволит избежать или свести к минимуму протекание побочных реакций по связям Si–C и Si–X. Известно, что окиси аминов используют в синтетической органической

химии в качестве окислителей [30, 31]. В частности, недавно были синтезированы симметричные органические азобензолы окислением анилинов системой CuBr–окись *N*-метилморфолина с выходами 69–90% [23]. Анализ литературных данных показал, что окись *N*-метилморфолина может быть использована для окисления 2-силилзамещенных анилинов: связи Si–O–C, Si–C, Si–OSi кремнийсодержащего олигодезоксирибонуклеотида оказались стабильны в условиях окисления его аллильной группы окисью *N*-метилморфолина и ожидаемое производное 1,2-диола было выделено с выходом 90% [32].

Цель настоящей работы заключается в разработке эффективной методики синтеза симметричных 2,2'-бис(силил)азобензолов на основе реакций окисления 2-(триметилсилил)анилина **1** и 2-(триэтоксисил)анилина **2** окисями триметилamina (ТМАО) и *N*-метилморфолина (NMMO). 2-(Триметилсилил)анилин **1** и 2-(триэтоксисил)анилин **2** были синтезированы из 2-иоданилина в две стадии (схема 4).

Ранее было показано, что *N,N*-бис(силил)анилины образуются с хорошими выходами при взаимодействии соответствующих анилинов с *N*-(триметилсилил)диэтиламино в присутствии MeI [33]. В этих условиях 2-иод-*N,N*-бис(триметилсилил)анилин **3** был выделен с выходом 81%. Соединения **1** и **2** были получены металлирова-

Схема 4.



$\text{SiX}_3 = \text{SiMe}_3$ (**1**), $\text{Si}(\text{OEt})_3$ (**2**).

Таблица 1. Влияние условий реакции окисления 2-триметилсилиланилина на выход соединения **4**

№	Окислитель	Растворитель	Катализатор, (25 мол%)	Время, ч	Выход, %
1	NMMO	MeCN	—	48	—
2	NMMO	MeCN	CuBr	12	58
3	NMMO	MeCN	CuBr	48	76
4	NMMO	MeCN	CuBr	72	77
5	NMMO	MeCN	CuBr	24	60
6	NMMO	MeOH	CuBr	48	51
7	NMMO	MeCN	CuCl	48	71
8	NMMO	MeOH	CuCl	48	42
9	NMMO	MeCN	CuI	48	67
10	NMMO	MeOH	CuI	48	59
11	TMAO	MeCN	—	48	—
12	TMAO	MeCN	CuBr	24	59
13	TMAO	MeCN	CuBr	48	72
14	TMAO	MeCN	CuCl	48	78
15	TMAO	MeCN	CuI	48	63
16	Воздух	MeCN	CuBr	24	12

нием анилина **3** раствором *n*-BuLi в гексане с последующей обработкой соответствующим хлорсиланом. *N*-Триметилсилильную защитную группу удаляли кипячением с этанолом, после перегонки выходы составили 69 и 51% для анилинов **1** и **2** соответственно.

Взаимодействие 2-силилзамещенных анилинов **1** и **2** с ТМАО и NMMO в растворе ацетонитрила приводит к образованию симметричных 2,2'-бис-(силил)азобензолов **4** и **5** (схема 5). Оптимизация условий реакции окисления выполнена на примере соединения **1** (табл. 1).

Реакцию проводили при комнатной температуре, кипячение реакционной смеси резко снижает выход целевого продукта и приводит к образованию значительного количества неидентифицированных побочных продуктов. В качестве катализаторов использовали соли меди(I), в отсутствие ка-

тализатора реакция окисления не идет (табл. 1, оп. № 1, 11). Максимальные выходы 2,2'-бис(триметилсилил)азобензола **4** получены при окислении соединения **1** в системе NMMO–CuBr и ТМАО–CuCl (76 и 78% соответственно) при комнатной температуре. При использовании в качестве катализатора CuI выход продукта несколько ниже (при прочих равных условиях). Оптимальное время реакции составило 48 ч, увеличение времени до 72 ч не привело к существенному изменению выхода целевого продукта. 2,2'-Бис[(триэтокси)силил]азобензол **5** образуется с низким выходом при окислении анилина **2** как системой NMMO–CuBr, так и системой ТМАО–CuCl (19 и 23% соответственно). По-видимому, это связано с тем, что вода, выделяющаяся в результате реакции окисления (схема 6), приводит к гидролизу Si–OEt связей реагента **2** и продукта **5**.

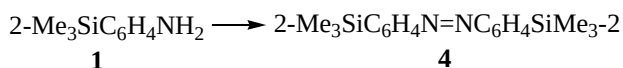
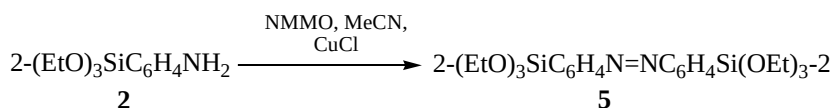
Схема 5.

Схема 6.



Поэтому было изучено влияние добавок, сорбирующих или химически связывающих воду, на выход соединения **5** (табл. 2). В качестве добавок апробировали молекулярные сита и окись алюминия, а в качестве реагентов – безводные соли Na_2SO_4 , MgSO_4 и дициклогексилкарбодиимид (DCC). Применение DCC, взаимодействующего с водой с образованием *N,N'*-дициклогексилмочевины, позволяет получить соединение **5** с более высоким выходом по сравнению с другими добавками (выделенный выход 52%). Соединение **5** выделено в виде вязкого оранжевого масла, после хранения в течение месяца в запаянной ампуле наблюдается рост тонких кристаллов, однако выделить кристаллы, пригодные для РСА не удалось.

Таким образом, показано, что 2-силилзамещенных анилины окисляются окисями аминов в присутствии солей меди с сохранением связей Si–C и Si–OC, образуя симметричные 2,2'-бис(силил)-азобензолы. Разработанные методы синтеза могут найти применение в лабораторной практике при получении азобензолов с лабильными функциональными группами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Иоданилин, раствор *n*-BuLi, окиси триметилamina и *N*-метилморфолина, триметилхлорсилан, MeI, CuCl, CuBr, CuI – коммерческие продукты. Растворители сушили по стандартным методикам [34]. Хлортриэтоксисилан синтезировали по ранее описанной методике [35]. Все реакции проводили в атмосфере сухого аргона.

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{29}Si регистрировали на спектрометрах Bruker DPX-400 и Bruker AV-400

(400.13, 100.61 и 161.90 МГц соответственно) в растворах CDCl_3 и CD_3CN , внутренний стандарт – ГМДС или циклогексан.

2-(Триметилсилил)анилин (1). К охлажденному до -78°C раствору 11 г (0.03 моль) 2-иод-*N,N*-бис(триметилсилил)анилина **3** в 75 мл диэтилового эфира при интенсивном перемешивании добавляли по каплям 19.5 мл (~ 0.03 моль) 1.6 М. раствора *n*-бутиллития в гексане. Реакционную смесь выдерживали при этой температуре в течение 4 ч, затем медленно добавляли 3.33 г (0.03 моль) триметилхлорсилана. Реакционную смесь оставляли на ночь, затем добавляли 5 мл метанола и нагревали при температуре $40-45^\circ\text{C}$ в течение 8 ч. После охлаждения осадок отфильтровывали и промывали эфиром (2×10 мл). Растворитель из объединенного фильтра удаляли, остаток перегоняли. Выход 3.42 г (69%), бесцветное масло, т. кип. $81-83^\circ\text{C}$ (1.5 мм рт. ст.), $n_D = 1.5246$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.35 с (9H, SiMe₃), 3.85 уш. с (2H, NH₂), 6.76–7.21 м (4H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: -0.52 , 115.34, 118.25, 119.63, 130.28, 136.13, 151.72. Спектр ЯМР ^{29}Si : δ_{Si} -6.25 м. д. Найдено, %: C 65.24; H 9.03; N 8.62. $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NSi}$. Вычислено, %: C 65.39; H 9.15; N 8.47.

2-(Триэтоксисилил)анилин (2) получали аналогично из 18 г (0.05 моль) 2-иод-*N,N*-бис(триметилсилил)анилина **3** и 10.0 г (~0.05 моль) хлор(триэтокси)силана. Выход 6.5 г (51%), желтоватое масло, т. кип. $181-183^\circ\text{C}$ (0.6 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.22 т (9H, CH_3CH_2 , $J = 7.0$ Гц), 3.91 к (6H, CH_3CH_2 , $J = 7.0$ Гц), 4.02 уш. с (2H, NH₂), 7.36–7.78 м (4H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C ,

Таблица 2. Влияние добавок, связывающих воду, на выход соединения **5**

№	Сорбент	Количество, г ^a	Выход	№	Реагент	Количество, ммоль ^a	Выход, %
1	Молекулярные сита 4Å	1	27	4	Na_2SO_4	6	21
2	Молекулярные сита 3Å	1	29	5	MgSO_4	6	35
3	Al_2O_3	1.5	19	6	DCC	4	52

^a В расчете на 2 ммоль соединения **2**.

м. д.: 17.87, 59.08, 116.52, 119.12, 119.26, 131.23, 137.48, 154.68. Спектр ЯМР ^{29}Si : δ_{Si} –57.62 м. д. Найдено, %: С 56.19; Н 8.03; N 5.57. $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{Si}$. Вычислено, %: С 56.44; Н 8.29; N 5.48.

2-Иод-N,N-бис(триметилсилил)анилин (3).

К раствору 32 г (0.22 моль) N-(триметилсилил)диэтиламина в 100 мл толуола при комнатной температуре прибавляли по каплям 31.25 г (0.22 моль) метилиодида. Смесь перемешивали 4 ч при 50°C, затем при энергичном перемешивании прибавляли по каплям раствор 22 г (0.1 моль) 2-иоданилина в 150 мл толуола. Температуру реакционной смеси поднимали до 75°C и перемешивали при этой температуре в течение 18 ч. Осадок отфильтровывали, промывали бензолом (2×25 мл). Растворители из объединенного фильтрата отгоняли, остаток перегоняли в вакууме. Выход 32.3 г (89%), т. кип. 122–125°C (2 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.14 с (18H, Me_3Si); 6.78–6.90 м, 7.22 м, 7.84 м (4H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 2.06, 95.36, 122.58, 122.78, 126.75, 140.72, 151.12. Спектр ЯМР ^{29}Si : δ_{Si} 7.1 м. д. Найдено, %: С 39.92; Н 6.34; N 3.97. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{INSi}_2$. Вычислено, %: С 39.66; Н 6.10; N 3.85.

2,2'-Бис(триметилсилил)азобензол (4).

2-(Триметилсилил)анилин 0.16 г (1 ммоль) растворяли в 10 мл безводного ацетонитрила, добавляли эквимольное количество соответствующего окислителя и 0.25 ммоль катализатора. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение времени, указанного в табл. 1, затем фильтровали обратным фильтрованием. Растворитель удаляли, остаток перекристаллизовывали из смеси хлороформ–циклогексан–пентан (1:1:5). Выход указан в табл. 1, мелкокристаллический порошок оранжевого цвета, т. пл. 121–124°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.38 с (18 H, Me_3Si); 7.64–7.88 м, 8.26 м (8H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: –0.49, 122.98, 127.12, 130.04, 130.36, 134.23, 157.08. Спектр ЯМР ^{29}Si : δ_{Si} –6.84 м. д. Найдено, %: С 66.54; Н 8.27; N 8.71. $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Si}_2$. Вычислено, %: С 66.20; Н 8.02; N 8.58.

2,2'-Бис(триэтоксисилил)азобензол (5).

2-(Триэтоксисилил)анилин 0.5 г (2 ммоль) растворяли в 10 мл безводного ацетонитрила, добавляли 0.25 г (2 ммоль) NMMO, 0.5 ммоль CuBr и реагент, связывающий воду (количество указано в табл. 2). Реакционную смесь перемешивали при комнатной

температуре в течение 48 ч, осадок отфильтровывали. Легколетучие вещества удаляли в вакууме. Перекристаллизацией из циклогексана выделили вязкое оранжевое, трудно кристаллизующееся масло, выход указан в табл. 2. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.17 т (18H, CH_3CH_2 , $J = 7.1$ Гц), 3.94 к (12H, CH_3CH_2 , $J = 7.1$ Гц), 7.68–8.32 м (8H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 18.26, 58.56, 124.76, 128.69, 129.18, 130.64, 137.62, 159.84. Спектр ЯМР ^{29}Si : δ_{Si} –58.02 м. д. Найдено, %: С 57.05; Н 7.82; N 5.41. $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}_2$. Вычислено, %: С 56.89; Н 7.56; N 5.53.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-03-00143) с использованием аналитического оборудования Байкальского центра коллективного пользования СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Громов С.П., Дмитриева С.Н., Чуракова М.В. // Усп. хим. 2005. Т. 74. № 5. С. 503; Gromov S.P., Dmitrieva S.N., Churakova M.V. // Russ. Chem. Rev. 2005. Vol. 74. N 5. P. 461. doi 10.1070/RC2005v074n05ABEH001163
2. Зацепин Т.С., Абросимова Л.А., Монахова М.В., Хуен Ле Тхи, Пингуд А., Кубарева Е.А., Орецкая Т.С. // Усп. хим. 2013. Т. 82. № 10. С. 942; Zatsepin T.S., Abrosimova L.A., Monakhova M.V., Hien Le Thi, Pingoud A., Kubareva E.A., Oretskaya T.S. // Russ. Chem. Rev. 2013. Vol. 82. N 10. P. 942. doi 10.1070/RC2013v082n10ABEH004355
3. Luo W., Feng Y., Feng W. // Nanoscale. 2012. Vol. 4. N 20. P. 6118. doi 10.1039/c2nr31505j
4. Tylkowski B., Trojanowska A., Marturano V., Nowak M., Marciniak L., Giamberini M., Ambrogi V., Cerruti P. // Coord. Chem. Rev. 2017. Vol. 351. P. 205. doi 10.1016/j.ccr.2017.05.009
5. Wei Y.-bo, Tanga Q., Gong C.-bin, Hon-Wah Lamb M. // Anal. Chim. Acta. 2015. Vol. 900. P. 10. doi 10.1016/j.aca.2015.10.022
6. Beharry A.A., Woolley G.A. // Chem. Soc. Rev. 2011. Vol. 40. N 8. P. 4422. doi 10.1039/c1cs15023e

7. *Dhammika Bandarab H.M., Burdette S.C.* // Chem. Soc. Rev. 2012. Vol. 41. N 5. P. 1809. doi 10.1039/c1cs15179g
8. *Merino E.* // Chem. Soc. Rev. 2011. Vol. 40. N 7. P. 3835. doi 10.1039/c0cs00183j
9. *Kano N., Komatsu F., Kawashima T.* // Chem. Lett. 2001. N 4. P. 338. doi:10.1246/cl.2001.338
10. *Kano N., Komatsu F., Kawashima T.* // J. Am. Chem. Soc. 2001. Vol. 123. N 43. P. 10778. doi 10.1021/ja0165739
11. *Kano N., Yamamura M., Komatsu F., Kawashima T.* // J. Organomet. Chem. 2003. Vol. 686. N 1–2. P. 192. doi 10.1016/S0022-328X(03)00447-9
12. *Kano N., Yamamura M., Kawashima T.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. N 20. P. 6250. doi 10.1021/ja037404m
13. *Kano N., Komatsu F., Yamamura M., Kawashima T.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. N 21. P. 7097. doi 10.1021/ja060926s
14. *Yamamura M., Kano N., Kawashima T.* // J. Organometal. Chem. 2007. Vol. 692. N. 1–3. P. 313. doi 10.1016/j.jorganchem.2006.08.045
15. *Yamamura M., Kano N., Kawashima T., Matsumoto T., Harada J., Ogawa K.* // J. Org. Chem. 2008. Vol. 73. N 21. P. 8244. doi 10.1021/jo801334a
16. *Yamamura M., Kano N., Kawashima T.* // Z. anorg. allg. Chem. 2009. Vol. 635. N 9–10. P. 1295. doi 10.1002/zaac.200900024
17. *Kakiage K., Yamamura M., Kyomen T., Unno M., Hanaya M.* // Key Eng. Mat. 2012. Vol. 497. P. 61. doi 10.4028/www.scientific.net/KEM.497.61
18. *Kano N., Yamamura M., Kawashima T.* // Dalton Trans. 2015. Vol. 44. N 37. P. 16256. doi 10.1039/C5DT02038G
19. *Chuit C., Corriu R.J.P., Reye C., Young J.C.* // Chem. Rev. 1993. Vol. 93. N 4. P. 1371. doi 10.1021/cr00020a003
20. *Kost D., Kalikhman I.* // Acc. Chem. Res. 2009. Vol. 42. N 2. P. 303. doi 10.1021/ar800151k
21. *Xu Z., Huang W.-S., Zhang J., Xu L.-W.* // Synthesis. 2015. Vol. 47. N 23. P. 3645. doi 10.1055/s-0035-1560646
22. *Kakiuchi F., Matsumoto M., Tsuchiya K., Igi K., Hayamizu T., Chatani N., Murai S.* // J. Organometal. Chem. 2003. Vol. 686. N 1–2. P. 134. doi 10.1016/S0022-328X(03)00448-0
23. *Singh S., Chauhan P., Ravi M., Taneja I., Wahajuddin, Yadav P.P.* // RSC Adv. 2015. Vol. 5. N 76. P. 61876. doi 10.1039/c5ra12535a
24. *John A.A., Lin Q.* // J. Org. Chem. 2017. Vol. 82. N 18. P. 9873. doi 10.1021/acs.joc.7b01530
25. *Zhang C., Jiao N.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. Vol. 49. N 35. P. 6174. doi 10.1002/anie.201001651
26. *Wang J., He J., Zhi C., Luo B., Li X., Pan Y., Cao X., Gu H.* // RSC Adv. 2014. Vol. 4. N 32. P. 16607. doi 10.1039/c4ra00749b
27. *Rajashekhar Reddy C.B., Rajasekhara Reddy S., Naidu S.* // Catal. Comm. 2014. Vol. 56. P. 50. doi 10.1016/j.catcom.2014.06.025
28. *Cai S., Rong H., Yu X., Liu X., Wang D., He W., Li Y.* // ACS Catal. 2013. Vol. 3. N 4. P. 478. doi 10.1021/cs300707y
29. *Hudwekar A.D., Verma P.K., Kour J., Balgotra S., Sawant S.D.* // Eur. J. Org. Chem. 2019. N 6. P. 1242. doi 10.1002/ejoc.201801610
30. *Knolker H.-J.* // J. prakt. Chem. 1996. Bd 338. N 1. S. 190. doi 10.1002/prac.19963380138
31. *Albini A.* // Synthesis. 1993. N 3. P. 263. doi 10.1055/s-1993-25843
32. *Зацепин Т.С., Качалова А.В., Романова Е.А., Стеценко Д.А., Гейт М.Дж., Орецкая Т.С.* // Биоорг. хим. 2001. 27. № 1. С. 45; *Zatsepin T.S., Kachalova A.V., Romanova E.A., Stetsenko D.A., Gait M.J., Oretskaya T.S.* // Russ. J. Bioorg. Chem. 2001. Vol. 27. N 1. P. 39. doi 10.1023/A:1009579002330
33. *Hamada Y., Yamamoto Y., Shimizu H.* // J. Organomet. Chem. 1996. Vol. 510. N 1–2. P. 1. doi 10.1016/0022-328X(95)05821-6
34. *Armarego W.L.F.* Purification of Laboratory Chemicals. Burlingto: Elsevier, 2009. 743 p.
35. *Казакова В.В., Горбацевич О.Б., Скворцова С.А., Демченко Н.В., Музафаров А.М.* // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 5. С. 1309; *Kazakova V.V., Gorbatshevich O.B., Skvortsova S.A., Demchenko N.V., Muzafarov A.M.* // Russ. Chem. Bull. 2005. Vol. 54. N 5. P. 1350. doi 10.1007/s11172-005-0409-y

Synthesis of 2,2'-Bis(silyl)azobenzenes by Oxidation of 2-(Silyl)anilines

N. F. Lazareva* and B. A. Gostevskii

*A.E. Favorskii Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia
e-mail: nataly_lazareva@irioch.irk.ru

Received June 20, 2019; revised June 20, 2019; accepted June 25, 2019

A method was developed for the synthesis of 2,2'-bis(trimethylsilyl)- and 2,2'-bis(triethoxysilyl)azobenzenes based on oxidation of 2-(silyl)anilines with trimethylamine and *N*-methyilmorpholine oxide in the presence of CuX (X = Cl, Br).

Keywords: 2-(silyl)anilines, oxidation, 2,2'-bis(trimethylsilyl)azobenzene, 2,2'-bis(triethoxysilyl)azobenzene