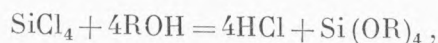


М. Н. КАЛИНИН

К ВОПРОСУ О ПОЛУЧЕНИИ ЭФИРОВ ОРТОКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком И. В. Гребенниковым 10 I 1938)

Одним из исходных веществ для синтезов разнообразных кремнеорганических соединений являются эфиры ортокремневой кислоты, так как они легко вступают в различного рода реакции, обладая способностью замещать оксирадикал на различные группы. Принцип получения их состоит в действии безводных спиртов на четыреххлористый кремний по равенству:



где R может быть как алкильным, так и арильным радикалом.

Практически существует два общих способа получения этих эфиров: один способ был предложен Гельфрих и Гаузенем ⁽¹⁾, а второй, являющийся видоизменением первого, Диринг и Райд ⁽²⁾.

Авторы первого способа указывают, что выход эфиров составляет 70—80% теории, авторы же второго способа говорят, что выход тетраэтоксимоносилана равняется 70%, а для других эфиров данных нет.

Получая разнообразные эфиры моносилана, мне пришлось убедиться в том, что в действительности выходы их только в редких случаях приближались к указанным выше, а, как правило, были значительно меньше, что можно объяснить большим количеством тепла, которое выделяется при реакции, вследствие чего часть низкокипящего четыреххлористого кремния улетучивается, не вступая в реакцию, несмотря на применяемое охлаждение холодильной смесью из соли и льда. Хотя по имеющимся у меня сведениям охлаждение твердым угольным ангидридом дает лучшие результаты, но употребление его имеет ряд неудобств, особенно если приходится получать эфиры моносилана в большом количестве.

Опыты показывают, что выходы кремнеэфиров значительно увеличиваются, если реакцию вести в среде растворителя, в качестве которого обычно применялся бензол, предварительно перегнанный и высушенный металлическим натрием, причем обычного охлаждения холодильной смесью было вполне достаточно.

Методика получения кремнеэфиров состояла в том, что реакционный баллон, представляющий собой круглодонную колбу, был соединен с трехрогим форштосом, в один рог которого была пропущена мешалка, приводимая в движение электромотором и снабженная ртутным затвором, в другой рог входила капельная воронка, а третий рог был соединен с холодильником, противоположное отверстие которого посредством

стеклянной трубки было соединено с U-образной трубкой, соединенной в свою очередь со склянкой Тищенко. Реакционный баллон и U-образная трубка охлаждались смесью льда с солью. В склянке Тищенко находилась крепкая серная кислота. Растворитель брался по весу в отношении 1 : 1 к весу реагирующих веществ, причем обыкновенно к раствору четыреххлористого кремния в бензоле прибавлялся раствор спирта в бензоле, а не наоборот. Прибавление раствора производилось по каплям, в среднем 75—100 г в час. После окончания раствора смесь перемешивалась около 1 часа при комнатной температуре, после чего бензол отгонялся, а оставшийся продукт подвергался перегонке обыкновенно под вакуумом. Бензола отгоняется 98% от взятого количества. Из таблицы видно, насколько улучшаются выходы кремнеэфиров при применении растворителя.

Название кремнеэфиров	Выход без применения растворителя, %	Выход с растворителем, %
Тетраметоксимоносилан	61	73
Тетраэтоксимоносилан	65	86—88
Тетрабутоксимоносилан	61.2	82.5
Тетраизобутоксимоносилан	62.4	81.6
Тетраизоамилоксимоносилан	54	79

При действии спиртов, взятых в недостаточном количестве, на четыреххлористый кремний получаются хлороэфиры, т. е. продукты неполного замещения радикалами атомов хлора в четыреххлористом кремнии. При этом, как правило, получается трудноразделимая смесь, состоящая из монохлор-, дихлор-, трихлор- и полных эфиров, вследствие чего выделение желаемого продукта производится путем многократной фракционировки⁽³⁾. Некоторые авторы указывают, что разделение смеси хлороэфиров представляет собою очень трудную операцию⁽⁴⁾; поэтому известный интерес представляло проследить, как протекает реакция образования хлороэфиров в случае применения растворителя. Синтезы триэтоксихлоромоносилана показали, что присутствие растворителя также значительно улучшает течение реакции в желаемом направлении, так как после третьей, а иногда даже после второй перегонки уже выделялся чистый продукт, в то время как четырехкратная перегонка смеси хлороэфиров, полученной без растворителя, не дала удовлетворительного результата. Выход $\text{SiCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, полученного в присутствии растворителя, около 50% теории.

В ы в о д ы

1. Применение растворителя (бензола) увеличивает выходы тетраэфиров ортокремневой кислоты.
2. Применение растворителя (бензола) облегчает получение хлороэфиров ортокремневой кислоты.

Химическая группа Отделения технических наук.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
21 I 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ber. d. Deutsch. Chem. Ges., **57**, 795 (1924.) ² Am. Ch. Soc., **50**, 3058 (1928).
³ Lieb. Ann., **159**, 259 (1871). ⁴ Journ. prakt. Chem., **2**, 117, 305 (1927).