

М. Н. КАЛИНИН

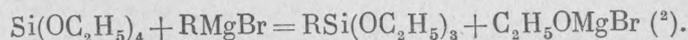
**ДЕЙСТВИЕ МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ТРИ-
ОКСИАЛКИЛХЛОРОМОНОСИЛАНЫ**

(Представлено академиком И. В. Гребенчиковым 21 XI 1939)

Известно, что при действии магнийорганических соединений на четыреххлористый кремний происходит энергичная реакция и при соблюдении точных соотношений реагирующих веществ получаются алкилтрихлормоносиланы по равенству:



Далее, если в четыреххлористом кремнии все атомы хлора, действуя этиловым спиртом, заменить этоксильными группами и на полученный таким образом эфир ортокремневой кислоты подействовать магнийорганическими соединениями, то происходит замена одной этоксильной группы радикалом, т. е.



Следовательно, как атом хлора, так и этоксильная группа, примыкающие к кремнию, при действии магнийорганических соединений замещаются радикалами.

Так как вопрос о направлении реакции при действии магнийорганических соединений на хлороэфиры моносилана—соединения, в которых как атомы хлора, так и спиртовые остатки связаны с кремнием,—до сих пор оставался открытым, то он и послужил предметом настоящего исследования.

Получение триоксидов алкилхлормоносиланов

Существует несколько способов получения хлороэфиров моносилана. Из них наиболее простой состоит в прямом действии трех молекул спирта на одну молекулу четыреххлористого кремния⁽³⁾. Однако при этом получается смесь монохлор-, дихлор-, трихлор- и полных эфиров, и так как компоненты имеют близкую между собой температуру кипения, то отделить их друг от друга можно лишь после длительных фракционировок, связанных с большой потерей вещества. Поэтому Фридель и Ладенбург⁽⁴⁾ при получении $\text{SiCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, с целью увеличения выхода вещества, после окончания реакции отгоняли образовавшийся хлористый водород и полученный продукт нагревали еще несколько часов в запаянной трубке при 160°.

Так как предварительные опыты автора показали, что при проведении реакции в среде растворителя (бензола) выход $\text{SiCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ значительно увеличивается и нет необходимости в многократных перегонках⁽⁵⁾, то все хлорэфиры были синтезированы этим методом. Аппарат был сконструирован точно так же, как и для синтезов полных эфиров, с тем только изменением, что по совету проф. Н. В. Кондырева во время реакции при помощи водяного насоса через весь прибор медленно просасывался совершенно сухой воздух, благодаря чему удалялся образующийся в большом количестве хлористый водород, что значительно упрощало производство синтезов. Методика получения хлорэфиров состояла в том, что бензольный раствор трех молекул спирта прибавлялся к такому же раствору одной молекулы четыреххлористого кремния. Реакционный баллон охлаждался льдом и солью. По окончании прибавления полученный продукт нагревался на водяной бане около $1\frac{1}{2}$ часа при $50-60^\circ$. Затем бензол отгонялся, а оставшаяся жидкость подвергалась перегонке. Обычно в двух фракционировках было достаточно, чтобы выделить чистый продукт, кипящий в пределах $2-3^\circ$. По такому способу были синтезированы:

1) Триэтоксихлормоносилан $\text{SiCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, полученный ранее Фриделем и Крафтсом⁽⁶⁾ и Ладенбургом⁽⁴⁾. Выход 56,9% теории. Кипит $51-54^\circ$ при 12 мм давления.

2) Триизобутоксихлормоносилан $\text{SiCl}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_3$.

Выход 52,2% теории. Кипит $229-231^\circ$ или $106-109^\circ$ при 40 мм.

0,1534 г вещества ; 0,2838 г CO_2 ; 0,1269 г H_2O
 0,3432 » » ; 0,4701 » AgCl
 0,4098 » » ; 0,0852 » SiO_2

Вычислено для	C	H	Si	Cl
$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{SiClO}_3$	50,93%	9,62%	9,92%	12,54%
Найдено	50,45%	9,25%	9,71%	12,26%

$\text{SiCl}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_3$ растворим в спирте, эфире, бензоле, горит коптящим пламенем, оставляя налет SiO_2 ; при взбалтывании с водой медленно разлагается. Кислоты ($\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$) и щелочи быстро разлагают его с выделением тепла.

3) Триизоамилноксихлормоносилан $\text{SiCl}(\text{i-OC}_5\text{H}_{11})_3$.

Выход 56% теории. Кипит $143-146^\circ$ при 12 мм давления.

0,1384 г вещества ; 0,2796 г CO_2 ; 0,1232 г H_2O
 0,1437 » » ; 0,0614 » AgCl
 0,1400 » » ; 0,0258 » SiO_2

Вычислено для	C	H	Si	Cl
$\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{SiClO}_3$	55,42%	10,24%	8,64%	10,92%
Найдено	55,10%	9,96%	8,61%	10,57%

$\text{SiCl}(\text{i-OC}_5\text{H}_{11})_3$ растворяется в спирте, эфире, бензоле, горит коптящим пламенем, водой разлагается медленно, но быстро кислотами и щелочами.

В табл. 1 приведены константы двух последних хлорэфиров. Коэффициент преломления и поверхностное натяжение $\text{SiCl}(\text{i-OC}_5\text{H}_{11})_3$ не были определены, так как он очень легко разлагается влагой воздуха.

Все три хлорэфира послужили исходными веществами для действия на них магнийорганических соединений.

Действие магнийорганических соединений на триоксисилхлормоносиланы

Для разрешения вопроса о направлении реакции взаимодействия между магнийорганическими соединениями и хлорэфирами, эфирный раствор одной молекулы триоксисилхлормоносилана по каплям прибавлялся

Таблица 1

Физико-химические константы хлороэфиров моносилана

Формула	d_4^{20}	Температура кипения	Молекул. вес *		n_D^{20}	MRD		P*** (по Сегдену)	
			найден. крио- скоп.	вычи- слен.		найден.	вычи- слен.	найден.	вычи- слен.
SiCl (i-OC ₄ H ₉) ₃	0,9392	229—231°; 106—109°(10)	283,8	282,7	1,4103	74,60	73,93	665,8	658,6
SiCl (i-OC ₆ H ₁₁) ₃	0,9362	273—275°; 143—146°(12)	326,2	324,7	1,4209	88,34	87,78	777,0	775,6

Таблица 2

Физико-химические константы алкил (арил)-ортоэфиров

Формула	d_4^{20}	Температура кипения	Молекул. вес *		n_D^{20}	MRD **		P*** (по Сегдену)	
			найден. крио- скоп.	вычи- слен.		найден.	вычи- слен.	найден.	вычи- слен.
C ₂ H ₅ Si(OC ₂ H ₅) ₃	0,8954	159—162° при 760 мм	186,3	192,2	1,3955	49,93	50,59	458	465
C ₂ H ₅ Si(i-OC ₄ H ₉) ₃	0,8679	101—103° при 8 мм	275,9	276,3	1,4100	78,75	78,30	695,9	699,4
C ₂ H ₅ Si(i-OC ₅ H ₁₁) ₃	0,8625	151—154° при 17 мм	316,5	318,3	1,4196	92,79	92,15	807,9	816,4
C ₆ H ₅ Si(OC ₂ H ₅) ₃	0,9961	235—237° при 760 мм	234,5	240,2	1,4718	65,90	65,46	541,2	554,2
C ₆ H ₅ Si(i-OC ₄ H ₉) ₃	0,9380	154—157° при 10 мм	319,0	324,3	1,4600	93,14	93,17	766,2	788,2
C ₆ H ₅ Si(i-OC ₅ H ₁₁) ₃	0,9095	194—197° при 18 мм	364,9	366,3	1,4432	106,40	107,02	897,3	905,2

* Молекулярный вес дается средний из двух определений.

** Атомная рефракция для кремния принята равной 4,67. См. С.1., 3691 (1933).

*** Атомный парахор для кремния принят равным 25,0.

к эфирному же раствору 1,25 молекулы магнийбромэтила или магнийбромфенила. Обыкновенно реакция сопровождалась небольшим выделением тепла и выпадением осадка. В тех случаях, если не было заметно наступление реакции, реакционный баллон несколько раз погружался в теплую воду. Для окончания взаимодействия реакционная смесь нагревалась на водяной бане около 1½ часа при 60°. Затем эфирный раствор при помощи водяного насоса отфильтровывался от осадка, эфир отгонялся и оставшаяся жидкость фракционировалась. Осадок при стоянии на открытом воздухе постепенно расплывался, и качественный анализ его указал на присутствие ионов магния, хлора, брома.

При синтезе фенилтриэтоксимоносилана полученное в результате реакции вещество, имевшее вид мазеподобной массы, разлагалось 25%-ной уксусной кислотой. После отделения водного слоя от эфирного последний сушился хлористым кальцием и после отгонки эфира фракционировался. Вследствие того, что выход $C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$ оказался небольшим (27% теории), при следующих синтезах такой способ обработки не применялся.

В результате действия магнийбромэтилом на соответствующий хлороэфир были получены:

1) Этилтриэтоксимоносилан $C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$, синтезированный ранее Фриделем и Ладенбургом⁽³⁾.

2) Этилтриизобутоксимоносилан $C_2H_5Si(i-OC_4H_9)_3$,

0,1245 г вещества; 0,2758 г CO_2 ; 0,1267 г H_2O
0,2479 » ; 0,0542 » SiO_2

Вычислено для	C	H	Si
$C_{14}H_{32}SiO_3$	60,80%	11,67%	10,16%
Найдено	60,42%	11,39%	10,22%

$C_2H_5Si(i-OC_4H_9)_3$ имеет характерный запах, растворим в спирте, эфире, бензоле, горит коптящим пламенем, оставляя белый налет SiO_2 , разлагается кислотами, но довольно прочен по отношению к щелочам.

3) Этилтриизоамилоксимоносилан $C_2H_5Si(i-OC_5H_{11})_3$

0,1502 г вещества; 0,3507 г CO_2 ; 0,1508 г H_2O
0,2294 » ; 0,0432 » SiO_2

Вычислено для	C	H	Si
$C_{17}H_{38}SiO_3$	64,08%	12,03%	8,81%
Найдено	63,68%	11,77%	8,78%

$C_2H_5Si(i-OC_5H_{11})_3$ имеет запах, напоминающий амиловый спирт, растворим в обычных растворителях, горит коптящим пламенем. Серная кислота разлагает его на холоду, азотная—при нагревании, щелочи же на холоду не действуют на $C_2H_5Si(i-OC_5H_{11})_3$.

Хлороэфиры с магнийбромфенилом образовали следующие арилорто-эфиры.

1) Фенилтриэтоксимоносилан $C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$, полученный другим способом Ладенбургом⁽⁷⁾, а затем Хотинским⁽²⁾.

2) Фенилтриизобутоксимоносилан $C_6H_5Si(i-OC_4H_9)_3$.

0,1662 г вещества ; 0,4032 г CO_2 ; 0,1425 г H_2O
0,2041 » ; 0,0372 » SiO_2

Вычислено для	C	H	Si
$C_{18}H_{32}SiO_3$	66,60%	9,94%	8,65%
Найдено	66,16%	9,59%	8,52%

$C_6H_5Si(i-OC_4H_9)_3$ имеет слабый запах, горит сильно коптящим пламенем, легко разлагается кислотами и щелочами.

3) Фенилтриизоамилоксимоносилан $C_6H_5Si(i-OC_5H_{11})_3$.

0,1922 г вещества ; 0,4808 г CO_2 ; 0,1735 г H_2O
0,3898 » » ; 0,0640 » SiO_2

Вычислено для	C	H	Si
$C_{21}H_{33}SiO_3$	68,78%	10,48%	7,66%
Найдено	68,23%	10,10%	7,67%

$C_6H_5Si(i-OC_5H_{11})_3$ имеет запах, раздражающий горло, горит сильно коптящим пламенем, растворим в обычных растворителях, разлагается на холоду кислотами и щелочами.

В табл. 2 помещены определенные автором физико-химические константы всех синтезированных в настоящей работе алкил (арил)-ортоэфиров.

Лаборатория физической и коллоидной химии
Лесотехническая академия
Ленинград

Поступило
25 XI 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Melzer, Ber., 41, 3390 (1908). ² Khotinsky u. Seregenkoff, Ber., 41, 2946 (1908). ³ Friedel et Ladenburg, C. R., LXVI, 816 (1868). ⁴ Friedel u. Ladenburg, Lieb. Ann., 159, 259 (1871). ⁵ ДАН, XVIII, № 7, 431 (1938). ⁶ Friedel et Crafts, Ann. chim. phys., (4), IX, 9 (1866). ⁷ Ladenburg, Lieb. Ann., 173, 451 (1874).