

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ и В. Ф. МИРОНОВ

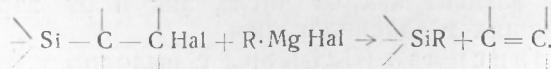
**МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КРЕМНЕУГЛЕВОДОРОДОВ
ЧЕРЕЗ ВТОРИЧНЫЕ β -ГАЛОИДАЛКИЛСИЛАНЫ**

Все известные нам суммированные у Поста⁽¹⁾ 58 тетраалкил- или алкил-арилсиланы состава от $C_4H_{12}Si$ до $C_{48}H_{36}Si$ были синтезированы или в одной реакции по схеме $Si(OCH_3)_4$ или $Si[Hal]_4 + 4R \cdot MgHal \rightarrow R_4Si$ или по ступеням с использованием различных галоидалкилов. За последнее время наметился другой путь синтеза силанов: присоединение $HSiCl_3$ и других водородсодержащих соединений кремния к олефинам по месту двойной связи⁽²⁾. Однако во всех этих случаях последним этапом синтеза силанов является реакция гриньярова реагента с триалкилгалоидсиланом:



т. е. синтез силанов осуществляется исключительно через алкилсиликогалогениды с галоидом, стоящим у атома кремния. Эти силаногалогениды способны реагировать с магнийорганическим соединением, но сами с Mg не реагируют. Если в алкилсиликогалогенидах атом галогена связан с углеродным атомом, стоящим в α -положении относительно кремния, то такие галогениды, как недавно было показано, реагируют с магнием, давая гриньяров реагент, способный к взаимодействию с карбонильными соединениями⁽³⁾. Если же галоид стоит у атома углерода, находящегося в β -положении к кремнию, то подобный галогенид, как впервые заметили С. Н. Ушаков и А. М. Итенберг⁽⁴⁾, резко отличается от α -галогенида своей непрочностью относительно разведенной щелочи.

Уитмор подробно изучил реакцию и свойства β -галогенидов кремния и на примере первичного β -галогенида показал, что последний при попытке использования его в синтезе Гриньяра — Вюрца претерпевает распад по связи $Si-C$. При этом проходит новая в химии силанов, но мало интересная в препаративном отношении реакция⁽⁵⁾

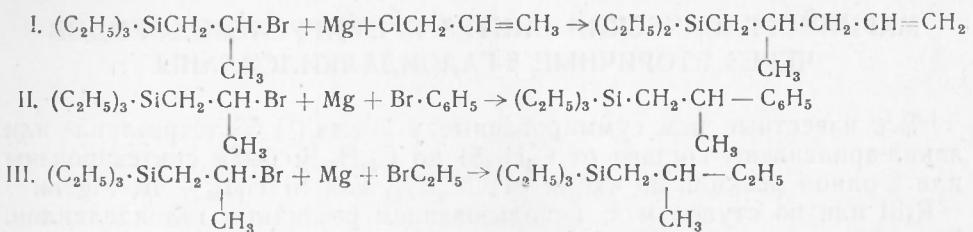


Подобный же β -распад по связи $Si-C$ наблюдался и при воздействии тепла, щелочи, кислот и других реагентов для многочисленных соединений кремния, когда в β -положении находились не только галоиды, но и другие функциональные группы: карбонил, гидроксил и пр.⁽⁶⁾.

Благодаря этим работам создалось мнение о непригодности β -галогенидов для использования в синтезах, в частности, в синтезе Гриньяра — Вюрца.

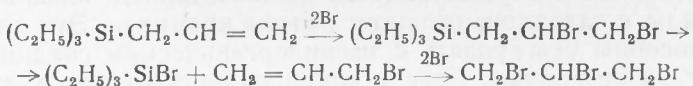
Учитывая, что при переходе от первичных к вторичным галоидалкилам степень ионизации растет, а также что замена методики Гриньера методикой Яворского и введение в галоидалкил двойной связи благоприятствуют синтезу, мы решили изучить возможности этого рода методики в данном случае. Кроме того, мы, убедившись на опыте, что избыток галоидалкила повышает выход кремнеуглеводорода, производили наши синтезы с избытком галоидалкилов.

В условиях вышеуказанной методики по реакции I был получен кремнеуглеводород с выходом в 43%, по реакции II — в 22%, причем в этих реакциях продуктов β -распада не было найдено. Лишь в реакции III было отмечено образование, кроме целевого силана, также тетраэтилсилана, что указывает на β -распад. Выход β -этилпропилтриэтилсилана 17%:



Таким образом удалось показать, что в отличие от первичного вторичный β -силикогалогенид отличается меньшей склонностью к β -распаду, что позволяет использовать его в синтезе Гриньера—Яворца.

Интересно отметить, что при определении бромного числа по Кауфману исходного триэтилаллилсилана $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$ последний показал бромное число в два раза больше теоретического, т. е. присоединение брома вызывает, повидимому, β -распад по схеме:



На возможность подобной схемы указывает реакция триметилаллилсилана с эквимолекулярным количеством брома (⁷), когда, помимо бромистого аллила и триметилбромсилана, отмечено образование трибромпропана (^{7%}). В условиях же определения бромного числа берется, как известно, избыток брома. Полученный Б. И. Яковлевым (⁸) диэтилдиаллилсилан показывает нормальное, не удвоенное бромное число даже при титровании бромом. Равным образом относится к воздействию брома нафтилтриаллилсилан (установлено нами); винилтриэтилсилан (⁴) также не дает удвоенного бромного числа. Триэтилизобутенилсилан и диаллилметилсилан $\text{CH}_3\cdot\text{HSi}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}_2)_2$, как установлено нами, показывают удвоенные бромные числа.

Таким образом, прочность связи Si — C в алкенилсиланах при воздействии брома зависит как от числа, так и от характера других радикалов, входящих в алкенилсиланы.

Триэтилхлорсилан $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ с выходом в 54% синтезировался по Уитмору (⁹).

Триэтилаллилсилан $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\cdot\text{SiCH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$ (I). Этот впервые просинтезированный кремнеуглеводород получался следующим образом. Первый опыт приливания к Mg смеси $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ и $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$, взятых в молярном отношении 1 к 1,3, оказался неудачным. Хлористый аллил дал, главным образом, диаллил, выход кремнеуглеводорода был ничтожно мал. В случае же четырехкратного избытка хлористого аллила выход кремнеуглеводорода достигал 66% от теории. В 6-литровой колбе с мешалкой, обратным холодильником

и капельной воронкой было помещено 40 г магния (1,65 мол.) в 3,5 л эфира. Затем в колбу медленно приливалась смесь из 200 г хлористого аллила (2,61 мол.) и 100 г триэтилхлорсилана (0,66 мол.). После часового кипячения эфир отогнан, а твердый остаток в колбе нагревался на кипящей водяной бане в течение 5 час. После возвращения в колбу 1 л эфира содержимое колбы было разложено водой, подкисленной HCl. Получено 68,5 г триэтилаллилсилана. Т. кип. 170–172° (753 мм рт. ст.); $n_D^{20} = 1,4445$; $d_4^{20} = 0,7873$; $MR_D = 52,72$, MR_D вычисленная 52,55 (10). Бромное число по Кауфману найдено 206, вычислено 102.

Найдено %: Н 12,82, 13,05; С 69,30; 69,17; Si 17,52, 17,31
 $C_{9}H_{20}Si$. Вычислено %: Н 12,8; С 69,2; Si 17,9

β -бромпропилтриэтилсилан $(C_2H_5)_3 \cdot SiCH_2 \cdot CHBr$ (II). Для



получения последнего в дрексель помещалась навеска от 13 до 27 г триэтилаллилсилана. Пропускание сухого HBr начиналось при комнатной температуре, после чего дрексель помещался в дьюар с сухим льдом и эфиром. Жидкость в дрекселе мутнела при дальнейшем пропускании HBr и становилась прозрачной к концу реакции. Пропускание HBr продолжалось в течение 5–15 мин. до достижения теоретического прироста веса, после чего, не удаляя дрексель из дьюара, β -бромид вакуумировался в течение 30 мин. при 2–3 мм рт. ст. для удаления растворенного HBr. β -бромпропилтриэтилсилан — прозрачная, слегка желтовато-розовая жидкость консистенции глицерина при –70°. При комнатной температуре β -бромид разлагается с выделением пропилена и триэтилбромсилана (доказано образованием дигромпропана и гексаэтилдисилоксана). Коэффициент преломления β -бромида $n_D^{20} = 1,4785$, но секунд через 10 падает до $n_D^{20} = 1,453$.

β -аллилпропилтриэтилсилан

$(C_2H_5)_3 \cdot SiCH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH = CH_2$ (III).



81 г хлористого аллила (0,27 мол.), охлажденного почти до –70°, смешивался с 18 г β -бромида (II) (0,076 мол.). Смесь возможно быстрее приливалась к 5 г магния (0,21 мол.) в 300 мл эфира, помещенных в 0,5-литровой колбе. Реакция с Mg предварительно начиналась с чистым хлористым аллилом. Требуется сильное охлаждение. После 3-часового кипячения содержимое колбы разлагалось водой и HCl. Разгонка эфирного слоя дала 4,3 г β -аллилпропилтриэтилсилана. Т. кип. 218–220° (758 мм рт. ст.); $n_D^{20} = 1,4515$; $d_4^{20} = 0,8073$; $MR_D = 66,25$, MR_D вычисленная 66,969 (10). Бромное число по Кауфману 82, вычисленное 81 (для присоединения 2 атомов брома). Выход 43% от теории, если принять, что выход β -бромида II 70% (7).

Найдено %: Н 13,25, 13,08; С 72,70, 72,66; Si 13,99, 13,80
 $C_{12}H_{26}Si$. Вычислено %: Н 13,1; С 72,72; Si 14,1

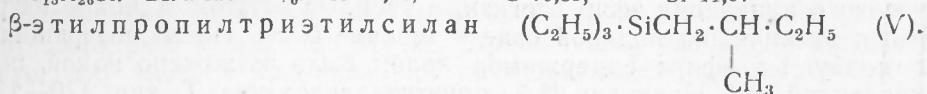
β -фенилпропилтриэтилсилан $(C_2H_5)_3 \cdot SiCH_2 \cdot CH \cdot C_6H_5$ (IV)



20 г бромбензола (0,13 мол.) и 18,8 г β -бромида II (0,079 мол.), смешанные при низкой температуре, мелкими порциями были прилиты к 4,5 г Mg в 250 см³ эфира. После 3-часового кипячения и разложения водой было выделено 3 г β -фенилпропилтриэтилсилана. Выход 23%. Т. кип. 271–276° (760 мм рт. ст.); $n_D^{20} = 1,4987$; $d_4^{20} = 0,8896$;

$MR_D = 76,29$, MR_D вычисленная 77,29 (¹⁰).

Найдено %: H 11,22, 11,25; C 76,23, 76,32; Si 11,62, 11,54
 $C_{15}H_{26}Si$. Вычислено %: H 11,18; C 76,85; Si 11,97



Смесь из 32,25 г β -бромида (0,14 мол.) и 79,5 г бромистого этила (0,73 мол.), находящаяся при -70° , быстро была влита к 16 г Mg (0,65 мол.) в 200 см³ эфира. Магний реагировал предварительно с чистым бромистым этилом. Колба охлаждалась сухим льдом с эфиром. После часового кипения содержимое колбы разложено водой с HCl. Эфирный слой просушен, эфир отогнан и остаток разогнан. Фракция, выкипающая в пределах 150—159°, обработана концентрированной H_2SO_4 , промыта, высушена и вновь разогнана. Получено 3 г тетраэтилсилана. Т. кип. 152—154°; $n_D^{20} = 1,4282$.

Кроме того, при разгонке остатка выделена фракция в 4,5 г. Т. кип. 202—204° (754 мм рт. ст.); $n_D^{20} = 1,4420$; $d_4^{20} = 0,7934$; $MR_D = 62,16$, MR_D для триэтиламилсилана 62,43 (¹⁰).

Выход β -этилпропилтриэтилсилана 17%.

Константы полученного нами углеводорода весьма близки к константам изоамилтриэтилсилана Бигдена, что является дополнительным доказательством (помимо работы Уитмора (?)) присоединения HBr к моно-аллилсиланам только по правилу Марковникова.

Найдено %: H 14,21, 14,21; C 70,89, 70,90; Si 14,95, 14,46
 $C_{12}H_{26}Si$. Вычислено %: H 14,05; C 70,89; Si 15,06

Элементарные анализы одновременно на C, H и Si проводились М. О. Коршун и Н. С. Шевелевой по выработанному ими методу сжигания в пустой трубке. Считаем приятным долгом выразить им благодарность.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
20 X 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Post, Silicones and other Organic Silicon Compounds, N. Y., 1949, p. 166—195. ² L. H. Sommer, E. W. Pietrusza and F. C. Whitmore, Journ. Am. Chem. Soc., **69**, 188 (1947); C. A. Burkhard and R. H. Kriebel, ibid., **69**, 2687 (1947); E. W. Pietrusza, L. H. Sommer and F. C. Whitmore, ibid., **70**, 485 (1948); C. L. Agre, ibid., **71**, 300 (1949). ³ F. C. Whitmore and L. H. Sommer, ibid., **68**, 481 (1946); F. C. Whitmore, L. H. Sommer, S. Gold and R. E. Van Strien, ibid., **69**, 1551 (1947). ⁴ С. Н. Ушаков и А. М. Итенберг, ЖХХ, **7**, 2495 (1937). ⁵ L. H. Sommer, G. M. Goldberg, E. Dorfman and F. C. Whitmore, Journ. Am. Chem. Soc., **68**, 1083 (1946). ⁶ J. R. Gold, L. H. Sommer and F. C. Whitmore, ibid., **70**, 2874 (1948). ⁷ L. H. Sommer, L. J. Tyler and F. C. Whitmore, ibid., **70**, 2872 (1948). ⁸ Б. И. Яковлев, ЖХХ, **19**, в. 10, 1969 (1949). ⁹ P. Di-Giorgio, W. Strong, L. Sommer and F. Whitmore, Journ. Am. Chem. Soc., **68**, 1380 (1946). ¹⁰ F. C. Whitmore, L. H. Sommer, P. A. Di-Giorgio, W. A. Strong, R. E. Van Strien, D. L. Bailey, H. K. Hall, E. W. Pietrusza and G. T. Kerr, ibid., **68**, 475 (1946).