

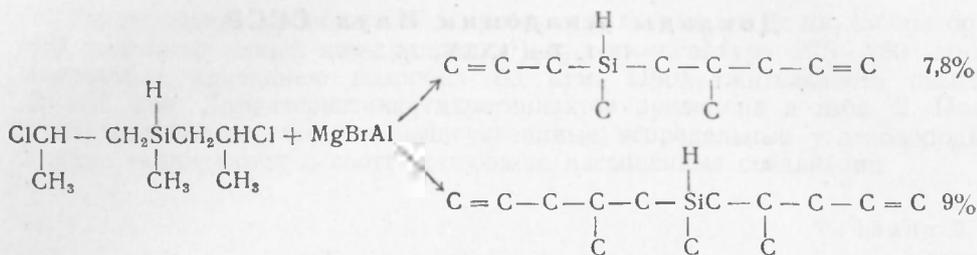
Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ и В. Ф. МИРОНОВ

СИНТЕЗ КРЕМНЕУГЛЕВОДОРОДОВ ЧЕРЕЗ ТРЕТИЧНЫЕ, ВТОРИЧНЫЕ И ПЕРВИЧНЫЕ β -ГАЛОИДСИЛАНЫ

На примерах $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ и $\text{Cl}(\text{Et})_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ Уитмор (1) установил, что эти β -галоидсиланы крайне нестойки и уже при взаимодействии с RMgX , где $\text{R} = \text{Me}$ или Et , претерпевают количественный распад по связи $\text{Si}-\text{C}$, получивший название β -распада. Создалось мнение о непригодности (2) β -галоидсиланов для использования в синтезах, в частности в синтезе Гриньяра-Вюрца. Однако в дальнейшем А. Д. Петров и В. Ф. Миронов (3), предположив, что с ростом ионизации β -галогенида активным реакционным центром должна стать связь $\text{C}-\text{X}$, показали, что вторичный β -силикогалогенид $\text{Et}_3\text{SiCH}_2\text{CHBrCH}_3$ с высокими выводами и без какого бы то ни было β -распада реагирует с RMgX , где R — аллил и фенил, в случае же этила имеет место лишь небольшой β -распад и образуется смесь $\text{Et}_3\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Et}$ и Et_4Si . Стало ясным, что реакционная способность связи $\text{C}-\text{X}$ в β -положении к Si , так же как и прочность связи $\text{Si}-\text{C}$, при действии RMgX зависит от многих факторов, но прежде всего от степени ионизации связи $\text{C}-\text{X}$, т. е. от того, является ли первичным, вторичным или третичным β -галоидсилан, а также от активности RMgX .

В целях проверки этих положений в настоящем исследовании вначале мы выяснили влияние характера галоида в β -галоидсилане на выходы в реакции Гриньяра-Вюрца. Оказалось, что использование в синтезе вторичных β -хлорсиланов вместо β -бромидов, как правило, повышает выход кремнеуглеводородов в 1,5 раза. Для выяснения влияния методики Яворского, β -бромпропилтриэтилсилан (3) приливался к MgBrEt . Выход $\text{Et}_3\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Et}$ оказался тем же, что и при использовании методики Яворского (3).

Попытки получить из $\text{Et}_3\text{SiCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ третичные β -бромид и иодид присоединением при -70° HBr и HI оказались безуспешными. При действии же HCl удалось, наконец, получить соответствующий третичный β -хлорид, который с RMgX , где R — аллил и этил, дал $\text{Et}_3\text{SiCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Al}$ и $\text{Et}_3\text{SiCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Et}$. В последнем случае отмечен частичный β -распад. Присоединяя HBr к $\text{Et}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ и действуя образованным бромгидрином на MgBrAl и MgBrEt , мы получили, соответственно, $\text{Et}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ и Et_3SiBu . В последнем случае подавляющим продуктом реакции является Et_4Si (продукт β -распада), триэтилбутилсилана обнаружены только следы. Синтез этих соединений указывает, что HBr присоединяется к $\text{Et}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ вопреки правилу Марковникова. Нами были синтезированы MeHSiAl_2 и Me_2SiAl_2 , действуя на которые HBr или HCl , мы получили соответствующие ди- β -галогениды. Взаимодействие указанных ди- β -галогенидов с MgBrAl протекало по схеме:



В случае использования ди-β-бромидов выходы указанных продуктов снизились в 1,5 раза, но продукта полного β-распада (MeHSiAl₂) также не было обнаружено. Использование в аналогичном синтезе ди-β-бромидов из Me₂SiAl₂ направило реакцию только по одной ветви, второй β-галогидалкил претерпел β-распад. Был выделен также продукт полного β-распада по обеим ветвям (Me₂SiAl₂).

Сниженные по сравнению с вторичными β-моногоалоидсиланами выходы у ди-β-дигалоидсиланов, повидимому, говорят о том, что на ионизацию связи C—X β-силикогалогенидов дополнительное влияние оказывает заряд атома кремния, передающийся по цепи как таковой или по схеме алтернирования $\overset{+}{\text{Si}} - \overset{-}{\text{C}} - \overset{+}{\text{C}} \cdot \text{X}$.

Из приведенных данных видно, что характер радикала, заключающего галоид в β-положении к Si, в свою очередь оказывает решающее влияние на выход силана, причем в случае одних и тех же заместителей у атома Si этот выход возрастает от первичного к вторичному, т. е. с ростом ионизации связи C—X.

Триэтилаллилсилан (C₂H₅)₃SiCH₂CH=CH₂ (I) был получен медленным приливанием смеси бромистого аллила и триэтилхлорсилана (взятых в молярном отношении 2:1) к Mg в эфире. При получении 160 г I приливание смеси продолжалось 10 час. Указанные изменения первоначальной методики (3) позволили повысить выход I до 76%, а количество необходимого эфира в 8 раз. Аналогично получались:

Метилтриаллилсилан CH₃Si(CH₂CH=CH₂)₃ (II). Выход 61%. Т. кип. 180,3 (745); $n_D^{20} = 1,4662$; $d_4^{20} = 0,8055$.

Найдено %: H 11,18; C 72,39; Si 16,79
C₁₀H₁₈Si. Вычислено %: H 10,91; C 72,22; Si 16,89

Метилдиаллилсилан CH₃HSi(CH₂CH=CH₂)₂ (III). Выход 65%. Т. кип. 122,5° (745); $n_D^{20} = 1,4430$; $d_4^{20} = 0,7630$.

Найдено %: H 11,50, 11,37; C 67,01, 67,13; Si 21,40
C₇H₁₄Si. Вычислено %: H 11,18; C 66,60; Si 22,23

Диметилдиаллилсилан (CH₃)₂Si(CH₂CH=CH₂)₂ (IV). Выход 50%. Т. кип. 136,8° (759); $n_D^{20} = 1,4420$; $d_4^{20} = 0,7679$.

Найдено %: Si 19,7
C₈H₁₆Si. Вычислено %: Si 20,00

Триэтилвинилсилан (C₂H₅)₃SiCH=CH₂ (V) с выходом в 55% получался, согласно С. Н. Ушакову и А. М. Итенбергу (4), нов в автоклаве. α-хлорэтилтриэтилсилан для этой цели в количестве 500 г был приготовлен хлорированием тетраэтилсилана хлористым сульфуром в присутствии перекиси бензоила с выходом в 50%. Т. кип. 194,6° (752 мм).

Триэтилйзобутенилсилан (C₂H₅)₃SiCH₂C(CH₃)=CH₂ (VI). Смесь из 91 г хлористого изобутенила (1 мол.) и 75 г триэтилхлорсилана (0,5 мол.) приливалась в течение 6 час. к 49 г Mg (2 мол.) в 4 л эфира, помещенных в 6-литровую колбу. После завершения приливания смеси содержимое колбы кипятилось 2 часа и было оставлено

на ночь, затем эфир медленно отгонялся (3 часа) и твердый остаток нагревался на кипящей водяной бане в течение 10 час. После возвращения в колбу эфира и разложения содержимого колбы вначале водой, а затем минимальным количеством HCl было получено 60 г триэтилзобутенилсилана. Т. кип. 188,5° (750); $n_D^{20} = 1,4505$; $d_4^{20} = 0,7994$; выход 70,5%.

Найдено %: Н 13,05, 12,96; С 70,34, 70,67; Si 16,82, 16,50
 $C_{10}H_{22}Si$. Вычислено %: Н 13,02; С 70,51; Si 16,47

Получение IV из трихлоризобутенилсилана и MgBrEt значительно менее удобно из-за трудностей получения из хлористого изобутенила и $SiCl_4$ $Cl_3SiCH_2C(CH_3)=CH_2$, константы которого следующие: т. кип. 140 — 1° (746); $n_D^{20} = 1,4505$; $d_4^{20} = 1,1784$.

Найдено %: Cl 56,00
 $C_4H_7SiCl_3$. Вычислено %: Cl 56,12

β -галоидсиланы получались из соединений I, III, IV, V и VI барботированием соответствующего HX при -70° (3). Из-за крайней термической нестойкости получаемых β -галоидсиланов последние не выделялись в чистом виде, а направлялись в реакцию непосредственно после получения. Следует отметить, что HCl в отличие от HBr менее энергично реагирует с соединениями I, III, IV и VI. Соединение V очень вяло присоединяет и HBr даже при комнатной температуре. Отмечено, что медленное пропускание HX способствует более высокому выходу силанов в последующей реакции β -галоидсиланов с $RMgX$.

Интересно отметить, что при вливании третичного β -галоидсилана к MgBrEt происходит чрезвычайно бурная реакция, вторичный вызывает менее энергичное кипение эфира, а первичный только слегка разогревает содержимое колбы.

β -аллилпропилтриэтилсилан (C_2H_5)₃SiCH₂CH(CH₃)CH₂CH=CH₂ (VII) получался, как описано ранее (3), но в больших масштабах. Всего соединения VII приготовлено 100 г за 4 приема с выходом в 50% на исходный I. Вновь подтвердилось (3) полное отсутствие продуктов β -распада. В целях выяснения порядка присоединения HCl к I (термостойкость хлорида и его инертность к 0,1 N щелочи вызывали сначала у нас сомнение в β -положении Cl) соединение VII было приготовлено поэтому как через β -бромид, так и через β -хлорид. Константы VII: из β -бромида: т. кип. 220—1° (740); $n_D^{20} = 1,4509$; $d_4^{20} = 0,8042$; из β -хлорида: т. кип. 221—2° (740); $n_D^{20} = 1,4510$; $d_4^{20} = 0,8029$, т. е. HCl и HBr (3) присоединялись к I по правилу Марковникова.

β -пропилпропилтриэтилсилан (C_2H_5)₃SiCH₂CH(CH₃)CH₂CH₂CH₃ (VIII). β -бромпропилтриэтилсилан (3) в количестве 30,1 г (0,127 мол.) при -70° постепенно приливался к MgClPr (0,4 мол.), находящемуся при 20° в 200 мл эфира. Реакция протекает энергично. После часового кипячения содержимое колбы оставлено на ночь. После разложения водой и отгонки эфира остаток обработан конц. H₂SO₄. Выделено 7,6 г VIII. Т. кип. 222—3° (745); $n_D^{20} = 1,4443$; $d_4^{20} = 0,7953$. Выход 30% на исходный I. β -распада нет.

Найдено %: Н 14,13; С 72,17; Si 13,73
 $C_{12}H_{28}Si$. Вычислено %: Н 14,08; С 71,92; Si 14,00

β -аллилзобутилтриэтилсилан (C_2H_5)₃SiCH₂C(CH₃)₂CH₂CH=CH₂ (IX). β -хлоризобутилтриэтилсилан X был получен обычным образом (3) из VI и HCl. Смесь из 9 г X (0,044 мол.) и 20 г хлористого аллила (0,26 мол.) при -70° приливалась к 7 г Mg (0,28 мол.) в 200 мл эфира. После окончания энергичной реакции содержимое колбы кипятилось 2 часа, после чего было разложено водой. Разгонка

эфирного слоя дала 2 г соединения IX. Т. кип. 235—6° (760); $n_D^{20} = 1,4590$; $d_4^{20} = 0,8208$. Выход 22% на исходный VI. Продуктов β -распада нет.

Найдено %: Н 13,25, 13,40; С 73,66, 73,78; Si 12,11, 11,71
 $C_{13}H_{28}Si$. Вычислено %: Н 13,29; С 73,50; Si 13,21

β -этилизобутилтриэтилсилан $(C_2H_5)_3SiCH_2C(CH_3)_2CH_2CH_3$ (XI). 11 г хлорида X (0,053 мол.) медленно приливалось к 0,2 молям $MgBrEt$ в 150 мл эфира. Проходит чрезвычайно бурная реакция. Содержимое колбы затем кипятилось 3 часа, после чего разложено водой. Выделено 1,8 г соединения XI. Т. кип. 211—15° (754); $n_D^{20} = 1,4495$; $d_4^{20} = 0,8057$. Выход 20% на исходный VI. Выделено 2 г Et_4Si .

Найдено %: Н 13,77; С 70,82; Si 14,18
 $C_{12}H_{26}Si$. Вычислено %: Н 14,08; С 71,92; Si 14,00

Пентенил-4-триэтилсилан $(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2CH_2CH=CH_2$ (XII). β -бромэтилтриэтилсилан XIII готовился обычным образом из соединения V и HBr . Смесь при -70° из 18 г β -бромида XIII (0,08 мол.) с 40 г бромистого аллила (0,33 мол.) медленно приливалась к 8 г Mg (0,33 мол.) в 150 мл эфира. После 5 час. кипячения содержимое колбы разложено водой и HCl . Получено обратно 2 г триэтилвинилсилана и 3 г соединения XII. Т. кип. 206—7° (760); $n_D^{20} = 1,4460$; $d_4^{20} = 0,7971$; $MR_D = 61,68$; $SiR_D = 6,95$. Выход 24% на вошедший в реакцию V.

Найдено %: Н 13,17, 13,21; С 71,61, 71,41; Si 14,70
 $C_{11}H_{24}Si$. Вычислено %: Н 13,12; С 71,66; Si 15,22

Бутилтриэтилсилан. К 0,32 молям $MgBrEt$ в 150 мл эфира было прилито 19 г β -бромида XIII (0,085 мол.). Содержимое колбы только слегка разогрелось. После 9 час. кипячения содержимое колбы было разложено водой. Выделено 6,5 г тетраэтилсилана; $n_D^{20} = 1,4263$. Т. кип. 151—155° (748). Выход 53%. В области кипения 188—193° отобрано всего 0,2 г Et_3SiBu ; $n_D^{20} = 1,4342$.

β -аллилпропилдиметилаллилсилан $CH_2=CHCH_2Si(CH_3)_2 \cdot CH_2CH(CH_3)CH_2CH=CH_2$ (XIV). Смесь из 19,22 г (0,064 мол.) ди-(β -бромпропил)-диметилсилана, приготовленного обычным путем⁽³⁾ из IV и HBr , и 32 г бромистого аллила быстро вливались к Mg в 150 мл эфира. Затем содержимое колбы кипятилось 2 часа. После разложения водой выделено соединение XIV. Т. кип. 200—1,5° (747); $n_D^{20} = 1,4500$; $d_4^{20} = 0,8021$; $MR_D = 61,10$; $SiR_D = 6,84$. Выход 10%.

Найдено %: Н 12,19, 12,18; С 72,65, 72,30; Si 14,13, 14,07
 $C_{11}H_{22}Si$. Вычислено %: Н 12,16; С 72,45; Si 15,39

β -аллилпропилметилаллилсилан $CH_2=CHCH_2Si(CH_3) \cdot NCH_2CH(CH_3)CH_2CH=CH_2$ (XV). Т. кип. 183—4° (751); $n_D^{20} = 1,4482$; $d_4^{20} = 0,7881$; $MR_D = 57,20$; $SiR_D = 7,55$. Выход 7,8%.

Ди-(β -аллилпропил)-метилсилан $CH_3HSi(CH_2CH(CH_3)CH_2 \cdot CH=CH_2)_2$ (XVI). Т. кип. 230—5° (751); $n_D^{20} = 1,4560$; $d_4^{20} = 0,8150$.

Соединения XV и XVI образовались в реакции между дихлоридом из $MeHSiAl_2$ и $MgBrAl$. Из-за низких выходов очистка указанных соединений затруднена. Бромные числа для соединений XV, XVI соответствуют расчетным. Соединения XIV, XV, XVI, а также исходные вещества II, III и IV были получены Г. И. Никишиным.

Поступило
28 VII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. H. Sommer, G. M. Goldberg, E. Dorfman and F. C. Whitmore, Journ. Am. Chem. Soc., 68, 1083 (1946); L. H. Sommer, D. L. Bailey and F. C. Whitmore, *ibid.*, 70, 2869 (1948). ² L. H. Sommer and N. S. Marans, *ibid.*, 72, 1935 (1950). ³ А. Д. Петров и В. Ф. Миронов, ДАН, 75, № 5 (1950).
⁴ С. Н. Ушаков и А. М. Итенберг, ЖОХ, 7, 2495 (1937).