

Академик А. В. ТОПЧИЕВ, Н. С. НАМЕТКИН и В. И. ЗЕТКИН

### ПОЛУЧЕНИЕ ГЕКСАЛКОКСИПРОИЗВОДНЫХ ДИСИЛАНМЕТАНА

В литературе описаны гексалкоксипроизводные дисилана общей формулы  $[\text{RO}]_3\text{Si} - \text{Si}[\text{OR}]_3$ , где R — радикалы  $\text{C}_2\text{H}_5$  или  $\text{C}_3\text{H}_7$  (1), и гексалкоксипроизводные дисилоксана общей формулы  $[\text{RO}]_3\text{Si} - \text{O} - \text{Si}[\text{OR}]_3$ , где R — радикалы  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_4\text{H}_7$  (1-3), полученные действием соответствующих спиртов на гексахлордисилан и гексахлордисилоксан.

Нами получены гексалкоксипроизводные дисиланметана общей формулы  $[\text{RO}]_3\text{Si} - \text{CH}_2 - \text{Si}[\text{OR}]_3$ . В качестве исходного продукта использовался гексахлордисиланметан, полученный нами из хлористого метилена и кремния (4). Гексахлордисиланметан имел следующую характеристику: т. кип.  $165^\circ$  при 700 мм.

Анализ гексахлордисиланметана

Найдено %: Cl 75,17, 75,62  
 $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{SiCl}_3$ . Вычислено %: Cl 75,23

Опыты по получению гексалкоксипроизводных дисиланметана мы проводили в трехгорлой колбе, снабженной капельной воронкой, обратным холодильником и стеклянной трубкой, через которую пропусклся сухой азот. В колбу загружался трехкратный избыток абсолютного спирта (18 мол.) и медленно, при пропускании азота, из капельной воронки добавлялся гексахлордисиланметан (1 моль). По добавлении всего гексахлордисиланметана реакционная смесь нагревалась в непрерывном токе азота 7—8 час., после чего избыток спирта отгонялся, а остаток разгонялся в вакууме.

Получение гексапропоксидисиланметана.  $[\text{C}_3\text{H}_7\text{O}]_3\text{SiCH}_2\text{Si}[\text{C}_3\text{H}_7\text{O}]_3$ . В реакционную колбу загружалось 250 мл пропилового спирта, к которому прибавлялось 60 г гексахлордисиланметана в течение 25 мин. Полученная от вакуумной разгонки фракция с т. кип.  $145\text{--}147^\circ$  при 1,5 мм рт. ст. соответствовала гексапропоксидисиланметану.

Анализ гексапропоксидисиланметана

Найдено %: C 53,39, 53,42; H 10,42, 10,38; Si 13,16  
 $[\text{C}_3\text{H}_7\text{O}]_3\text{SiCH}_2\text{Si}[\text{C}_3\text{H}_7\text{O}]_3$ . Вычислено %: C 53,74; H 10,44; Si 13,22  
Мол. вес найдено 416, 417; вычислено 424

Получение гексаизопропоксидисиланметана  $[i\text{C}_3\text{H}_7\text{O}]_3\text{SiCH}_2\text{Si}[i\text{C}_3\text{H}_7\text{O}]_3$ . В реакционную колбу загружалось 250 мл изопрпилового спирта, к которому прибавлялось 60 г гексахлордисиланметана в течение 25 мин. Полученная от вакуумной разгонки фракция с т. кип.  $144\text{--}145^\circ$  при 1 мм рт. ст. соответствовала гексаизопропоксидисиланметану.

Анализ гексаизопропоксидисиланметана

Найдено %: C 53,78, 53,43; H 10,28, 10,30; Si 12,58  
 $[i\text{C}_3\text{H}_7\text{O}]_3\text{SiCH}_2\text{Si}[i\text{C}_3\text{H}_7\text{O}]_3$ . Вычислено %: C 53,74; H 10,44; Si 13,22  
Мол. вес найдено 405, 412; вычислено 424

Название	Формула
Гексапропоксидисиланметан	$[C_3H_7O]_3SiCH_2Si[C_3H_7O]_3$
Гексаизопропоксидисиланметан	$[iC_3H_7O]_3SiCH_2Si[iC_3H_7O]_3$
Гексабутоксидисиланметан	$[C_4H_9O]_3SiCH_2Si[C_4H_9O]_3$
Гексаизопентоксидисиланметан	$[iC_5H_{11}O]_3SiCH_2Si[iC_5H_{11}O]_3$

Получение гексабутоксидисиланметана  $[C_4H_9O]_3SiCH_2Si[C_4H_9O]_3$ . В реакционную колбу загружалось 400 мл бутилового спирта, к которому прибавлялось 80 г гексахлордисиланметана в течение 30 мин. Полученная от вакуумной разгонки фракция с т. кип. 203—205° при 2,5 мм рт. ст. соответствовала гексабутоксидисиланметану.

## Анализ гексабутоксидисиланметана

Найдено %: C 59,04, 58,88; H 10,95, 10,96; Si 10,53  
 $[C_4H_9O]_3SiCH_2Si[C_4H_9O]_3$ . Вычислено %: C 59,09; H 11,09; Si 11,03  
 Мол. вес найдено 505, 492; вычислено 508

Получение гексаизопентоксидисиланметана  $[iC_5H_{11}O]_3SiCH_2Si[iC_5H_{11}O]_3$ . В реакционную колбу загружалось 400 мл изоамилового спирта и прибавлялось в течение 30 мин. 70 г гексахлордисиланметана. Полученная от вакуумной разгонки фракция с т. кип. 193—194° при 0,4 мм рт. ст. соответствовала гексаизопентоксидисиланметану.

## Анализ гексаизопентоксидисиланметана

Найдено %: C 62,74, 62,75; H 11,79, 11,88; Si 9,66  
 $[iC_5H_{11}O]_3SiCH_2Si[iC_5H_{11}O]_3$ . Вычислено %: C 62,78; H 11,57; Si 9,46  
 Мол. вес найдено 558, 556; вычислено 593

Все описанные гексалкоксопроизводные дисиланметана представляют собой бесцветные маслянистые жидкости. В табл. 1 приводятся физико-химические свойства полученных соединений.

В каждом отдельном случае после отгонки соответствующего гексалкоксидисиланметана в колбе оставалась маслянистая жидкость — продукты конденсации гексалкоксопроизводных дисиланметана.

Элементарный анализ и определение молекулярного веса фракции с т. кип. 255—264° при 2,5 мм рт. ст., полученной после отгонки гексабутоксидисиланметана (т. кип. 203—205° при 2,5 мм рт. ст.), показали заниженное по сравнению с гексабутоксидисиланметаном содержание углерода и водорода и завышенное содержание кремния, а также больший молекулярный вес.

## Анализ фракции 255—264° при 2,5 мм рт. ст.

Найдено %: C 53,35, 53, 47; H 10,16, 10,04; Si 15,53, 14,82  
 $[C_4H_9O]_3SiCH_2Si[C_4H_9O]_3$ . Вычислено %: C 59,09; H 11,09; Si 11,03  
 Мол. вес найдено 715, 733; вычислено 508

Результаты анализа и определение молекулярного веса говорят о том, что фракция 255—264° при 2,5 мм рт. ст. представляет собой продукт конденсации гексабутоксидисиланметана.

## гексалококсипроизводных диметилметана

Т. кип. °/мм рт. ст.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Мол. вес		Мол. рефракция	
			найд.	выч.	найд.	выч.
146/1,5	0,9427	1,4210	417	424	114,2	113,92
144,5/1	0,9207	1,4098	409	424	114,1	113,92
204/2,5	0,9218	1,4287	499	508	142,0	141,78
193,5/0,4	0,9061	1,4320	557	593	168,9	169,48

Поступило  
28 I 1952

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> E. W. Abrahamson, I. Joffe and H. W. Post, Journ. Org. Chem., **13**, 275 (1948). <sup>2</sup> W. Shumb and D. F. Holloway, Journ. Am. Chem. Soc., **63**, 2753 (1941). <sup>3</sup> D. Peppard, W. Brown and W. Johnson, *ibid.*, **68**, 70 (1946). <sup>4</sup> А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин и В. И. Зеткин, ДАН, **82**, № 6 (1952).