

Н. С. НАМЕТКИН, академик А. В. ТОПЧИЕВ и Ф. Ф. МАЧУС

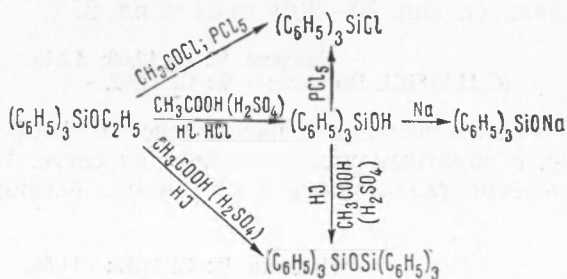
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИФЕНИЛЭТОКСИСИЛАНА  
(ТРИФЕНИЛСИЛАНОЛ, ТРИФЕНИЛСИЛАНОЛЯТ,  
ТРИФЕНИЛХЛОРСИЛАН И ГЕКСАФЕНИЛДИСИЛОКСАН)

Трифенилэтоксисилан был получен при взаимодействии фенилмагнибромидом с тетраэтоксисиланом (1). Нами было показано, что триэтоксильные группы в тетраэтоксисилане замещаются на фенильные радикалы сравнительно легко, четвертая же этоксильная группа замещается с трудом. Для получения даже незначительных количеств тетрафенилсилана необходим большой избыток фенилмагнибромидом в момент взаимодействия его с тетраэтоксисиланом.

Ввиду того, что трифенилэтоксисилан был нами получен впервые, нам представлялось интересным изучить его химические свойства более детально. В результате проведенного исследования нами из трифенилэтоксисилана были синтезированы трифенилсиланол, трифенилхлорсилан и гексафенилдисилоксан.

Получение трифенилсиланола из трифенилэтоксисилана представляло интерес и потому, что в литературе разными авторами приводятся для него различные температуры плавления: 148° (2, 3), 148—150° (4), 150° (5), 155° (6) и 155—156° (7). Гексафенилдисилоксан получен рядом авторов (2, 3, 5, 8); температуры плавления для него приводятся близкие: 220, 221 и 222°. Для трифенилхлорсилана дается т. пл. 88—89° (3, 9) и т. кип. 378°/760 мм (11).

Проведенное исследование можно представить следующей общей схемой:



Примененный нами трифенилэтоксисилан после перекристаллизации из спирта имел следующую характеристику: т. пл. 65°, т. кип. 207° при 3 мм рт. ст.

Найдено %: С 79,08; 79,17; Н 6,89; 6,92; Si 9,19.  
(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Вычислено %: С 78,94; Н 6,58; Si 9,21.

Трифенилэтоксисилан при кипячении с водой, 5% соляной кислотой, 30% водным раствором щелочи в течение 4—6 час. не изменяется. При действии концентрированными серной и фосфорной кислотами при нагре-

вании отщепляются фенильные радикалы с образованием  $\text{SiO}_2$ . При действии концентрированной азотной кислоты получаются смолообразные продукты. При действии на трифенилэтоксисилан ледяной уксусной кислоты в присутствии 2—3 капель серной кислоты, а также иодистоводородной кислоты, в зависимости от температуры, получаются трифенилсиланол или гексафенилдисилоксан. При действии хлористоводородной кислоты получается трифенилсиланол. Трифенилэтоксисилан при кипячении с хлористым ацетилом, а также при действии пятихлористого фосфора превращается в трифенилхлорсилан.

Трифенилсиланол  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ . При действии на толуольный раствор трифенилэтоксисилана как равномолекулярным количеством, так и 100% избытком иодистоводородной кислоты, при комнатной температуре были получены мелкие белые кристаллы, которые после перекристаллизации из спирта имели т. пл.  $153^\circ$ . При действии на толуольный раствор трифенилэтоксисилана хлористоводородной кислоты не только при комнатной температуре, но и при кипячении на водяной бане получились кристаллы, которые после перекристаллизации из спирта также имели т. пл.  $153^\circ$ .

Трифенилэтоксисилан в ледяной уксусной кислоте не растворяется. Температура плавления кристаллов трифенилэтоксисилана после 30-минутной обработки в ледяной уксусной кислоте, взятой со 100% избытком, не изменилась. При добавлении же 2—3 капель серной кислоты происходит небольшое разогревание, и трифенилэтоксисилан растворяется. По охлаждению выпадают кристаллы с т. пл.  $153^\circ$ .

Полученные нами во всех приведенных опытах продукты с т. пл.  $153^\circ$  были трифенилсиланолом.

Найдено %: C 78,33; 78,26; H 5,92; 5,92; Si 9,9; 10,4.  
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ . Вычислено %: C 78,26; H 5,84; Si 10,1.

Трифенилсиланолят натрия  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiONa}$ . При действии металлического натрия на эфирный раствор трифенилсиланолята выделяется водород и выпадают кристаллы трифенилсиланолята. Натрифенилсиланолят весьма гигроскопичен и чувствителен к действию углекислоты воздуха. Анализ на содержание натрия подтвердил, что полученное соединение является трифенилсиланолятом.

Трифенилхлорсилан  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ . Нагревая до кипения трифенилэтоксисилан с избытком хлористого ацетила в течение 2 час., после отгонки уксусноэтилового эфира и избытка хлористого ацетила, получили кристаллический продукт, который после перекристаллизации из легкого бензина (т. кип.  $70\text{--}90^\circ$ ) имел т. пл.  $97^\circ$ .

Найдено %: Cl 12,09; 12,19.  
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ . Вычислено %: Cl 12,02.

Смесь трифенилэтоксисилана с пятихлористым фосфором нагревали в течение 2 час. с обратным холодильником на сетке. После охлаждения продукт, перекристаллизованный из легкого бензина, имел т. пл.  $97^\circ$ .

Найдено %: Cl 11,93; 11,99.  
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ . Вычислено %: Cl 12,02.

Трифенилхлорсилан с т. пл.  $97^\circ$  получен нами также при действии пятихлористого фосфора на трифенилсиланол.

Трифенилхлорсилан гидролизуется влагой воздуха и переходит в трифенилсиланол.

Гексафенилдисилоксан  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ . Трифенилэтоксисилан нагревали с обратным холодильником с ледяной уксусной кислотой в присутствии 2—3 капель серной или фосфорной кислот, а также с иодистоводородной кислотой на водяной бане в течение 6 час.

По охлаждении отсосали кристаллы, которые после перекристаллизации из спирта имели т. пл. 222°.

Трифенилсиланол кипятили с обратным холодильником с ледяной уксусной кислотой в присутствии 2—3 капель серной или фосфорной кислоты, а также нагревали с иодистоводородной кислотой на масляной бане до 150° в течение 6 час. Отфильтрованные кристаллы после перекристаллизации из спирта имели т. пл. 222°.

Полученные нами во всех приведенных опытах продукты с т. пл. 222° были гексафенилдисилоксаном.

$(C_6H_5)_3SiOSi(C_6H_5)_3$ . Найдено %: С 80,95; 80,54; 80,45; Н 5,99; 6,37; 6,18; Si 10,7.  
Вычислено %: С 80,9; Н 5,3 Si 10,4.

Поступило  
19 II 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. В. Топчиев и Н. С. Наметкин, ДАН, 80, № 6 (1951). <sup>2</sup> F. S. Kipping and L. L. Lloyd, Proc. Chem. Soc., 15, 174 (1899). <sup>3</sup> F. S. Kipping and L. L. Lloyd, Journ. Chem. Soc., 79, 449 (1901). <sup>4</sup> A. Ladenburg, Ber., 40, 2274 (1907). <sup>5</sup> W. C. Schumb and C. M. Saffer, Journ. Am. Chem. Soc., 61, 363 (1939). <sup>6</sup> W. Dilthey and F. Eduardoff, Ber., 37, 1139 (1904). <sup>7</sup> C. A. Kraus and R. Rosen, Journ. Am. Chem. Soc., 47, 2739 (1925). <sup>8</sup> W. C. Schumb and C. M. Saffer, *ibid.*, 63, 93 (1941). <sup>9</sup> A. Polis, Ber., 19, 1012 (1886). <sup>10</sup> G. Martin and F. S. Kipping, Journ. Chem. Soc., 95, 302 (1909). <sup>11</sup> E. G. Rochow and W. F. Giliam, Journ. Am. Chem. Soc., 67, 1772 (1945).