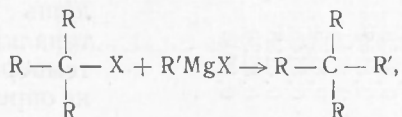


Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ и Е. А. ЧЕРНЫШЕВ

МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТЕТРААЛКИЛСИЛАНОВ СОСТАВА $C_{14}Si-C_{32}Si$

Как было установлено недавно нами ⁽¹⁾, в случае синтеза тетраалкилметанов, даже в присутствии сулемы по схеме:



в случае симметричных форм, т. е. при равенстве R и R', не удастся уже получить тетрагексилметана ввиду крайней нестойкости тригексилхлорметана. При синтезе же асимметричных форм конденсацией трипропилхлорметана и трибутилхлорметана с первичными нормальными магнийгалоидалкилами в реакцию конденсации вступает *n*-гексил, но уже *n*- $C_8H_{17}MgBr$ дегидрохлорирует оба эти третичных хлорида. Поэтому даже асимметричных форм тетраалкилметанов нам не удалось получить более высокомолекулярных, чем C_{19} .

Нетрудно было предвидеть, что в случае структурно подобных тетраалкилсиланов можно будет пойти дальше и осуществить синтез значительно более высокомолекулярных форм ввиду того, что триалкилхлорсиланы не могут отщеплять HCl.

В литературе имеются температуры застывания лишь двух парафиновых кремнеуглеводородов, а именно гексаметилдисилана $+12^\circ$ ⁽²⁾ и триметилтретичнобутилсилана $+76^\circ$ ⁽²⁾ (температура застывания структурно подобного им гексаметилэтана $+101^\circ$). Поэтому синтез тетраалкилсиланов представлял интерес для определения температур застывания этих кремнеуглеводородов и сравнения их с температурой застывания подобных углеводородов.

Нами был повторен синтез тетрапропилсилана и тетрабутилсилана, причем оказалось, что температура застывания тетрапропилсилана -46° , в то время как у тетрапропилметана она -26° . Были определены также температуры застывания тетраметилсилана и тетраэтилсилана, которые оказались равными -95° для первого и -69° для второго (температура застывания тетраметилметана -16° , тетраэтилметана -31°).

Следует отметить, что все эти симметричные тетраалкилметаны и тетраалкилсиланы застывают в кристаллы. Что касается тетрабутилсилана, то он сначала застывает в стекло при температуре $< -80^\circ$, затем при нагревании, не переходя в кристаллы, при температуре $-55,7^\circ$ дает значительный эндотермический эффект (на кривой плавкости горизонтальная площадка), в то время как тетрабутилметан сразу застывает в кристаллы при -6° .

Таблица 1

Физические свойства и выходы полученных силанов

Формула	Т-ра заст. в °	Т. кип. в °	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %	$MR_{D_{найд}}$	$MR_{D_{ввч}}$
$C_{14}H_{30}Si(C_4H_9)_3Si(C_4H_9)_2$	-91	94-94,5/5 мм	1,4446	0,7950	86	76,40	76,58
$C_{15}H_{30}Si(C_6H_{13})_2Si(C_4H_9)_2$	-86	139-141/12 мм	1,4482	0,8012	79	85,70	85,84
$C_{18}H_{40}Si(C_4H_9)_3Si(C_6H_{13})_2$	-72	126-127/5 мм	1,4498	0,8056	63,4	94,87	95,10
$C_{20}H_{44}Si(C_4H_9)_3Si(C_3H_7)_2$	-68	159-160,5/6 мм	1,4525	0,8108	67,3	104,13	104,36
$C_{20}H_{44}Si(C_4H_9)_3Si(C_4H_9)_2$	-67	157-159/7 мм	1,4522	0,8114	77	104,05	104,36
$C_{22}H_{48}Si(C_6H_{13})_2Si(C_4H_9)_2$	-68	176-178/8 мм	1,4538	0,8135	47	113,37	113,62
$C_{22}H_{48}Si(C_7H_{15})_2Si(C_4H_9)_2$	-64	174-175/6 мм	1,4548	0,8146	60,5	113,44	113,62
$C_{24}H_{56}Si(C_6H_{13})_4Si$	-30	178-179/5 мм	1,4536	0,8138	71	122,68	122,88
$C_{28}H_{80}Si(C_8H_{17})_4Si$	-28	244-246/5,5 мм	1,4598	0,8236	58,2	159,84	159,92
$C_{21}H_{40}Si(C_7H_{15})_3SiH$	-28	187,5-188/7 мм	1,4522	0,8046	70,5	109,50	109,25

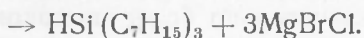
* Молекулярная рефракция рассчитана по (6).

Асимметричные тетраалкилсиланы, вполне подобно соответственным тетраалкилметанам, застывают в виде стекол, но при температурах значительно более низких, чем соответствующие углеводороды. Температуры застывания определены по ГОСТ 27872. МИ 9 IX 1940.

Синтез кремнеуглеводородов проводился по схеме:



В литературе описаны лишь низкомолекулярные триалкилсиланы (4), причем температуры застывания их не определены. Поэтому нам представлялось интересным получить тригептилсилан, структурно подобный триалкилметанам — формам, наиболее низко застывающим в ряду углеводородов (5), которые застывали в виде стекол. Кремнеуглеводород был получен по схеме:



Интересно отметить, что, вопреки ожиданию, этот кремнеуглеводород застывал в виде кристаллов. Естественно поэтому, что его температура застывания — 28° оказалась более высокой, чем у застывающих в виде стекол тетраалкилметановых углеводородов.

Свойства и выходы впервые нами полученных симметричных и асимметричных силанов представлены в табл. 1. Выходы тетраалкилсиланов значительно превышали выходы тетраалкилметанов и даже, несмотря на высокий молекулярный вес их, достигали 50—80%.

Триалкилхлорсиланы и диалкилдихлорсиланы были получены взаимодействием 3,5 мол. RMgX с 1 мол. SiCl_4 с выходами 30—50%. Свойства и выходы полученных алкилхлорсиланов представлены в табл. 2.

В качестве типовых синтезов приводим синтезы трибутилхлорсилана, дибутилдихлорсилана и 5-этил, 5-бутил, 5-силикононана (трибутилэтилсилана).

Таблица 2

Физические свойства и выходы полученных алкилхлорсиланов

Формула	Т. кип. в °	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %	$MR_{D_{\text{найд}}}$	$MR_{D_{\text{выч}}}$
$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{SiCl}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SiCl}_2$	62—63,5/4,5 мм	1,4448	0,9915	24	57,21	57,32
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{SiCl}_2(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{SiCl}_2$	111—113/6 мм	1,4518	0,9617	29	75,57	75,84
$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{SiCl}_2(\text{C}_7\text{H}_{15})_2\text{SiCl}_2$	136—138/5 мм	1,4560	0,9513	45	85,01	85,10
$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{SiCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{SiCl}_2$	148—150/5 мм	1,4585	0,9400	33	94,55	94,36
$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{SiCl}_4(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SiCl}$	93—94/4 мм	1,4478	0,8795	53,6	71,45	71,58
$\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{SiCl}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{SiCl}$	153,5—154/5 мм	1,4556	0,8710	42,4	99,48	99,36
$\text{C}_{21}\text{H}_{45}\text{SiCl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_3\text{SiCl}$	183—185/5 мм	1,4605	0,8723	27	113,47	113,25
$\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{SiCl}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{SiCl}$	214—214,5/5 мм	1,4652	0,8792	35	126,81	127,14

К гриньярову комплексу, полученному из 244 г (1,75 моля) бромистого бутила и 42,8 г (1,75 моля) магния в 300 см³ абсолютного эфира быстро прилито 85 г (0,5 моля) SiCl_4 . Перемешивание продолжалось 2 часа, после чего в колбу было прилито еще 300 см³ эфира, так как смесь становилась очень густой. Смесь кипятилась на водяной бане (температура смеси 40—45°) 8,5 час. Затем осадок отфильтрован на стеклянной вате с отсасыванием на водоструйном насосе и 4 раза промыт абсолютным эфиром порциями по 100 см³. Эфир отогнан от фильтрата и остаток разогнан под вакуумом на колонке 10 теоретических тарелок.

В результате разгонки получено:

I фракция с т. кип. 62—63,5°/4,5 мм в количестве 25,6 г (24% теоретического); n_D^{20} 1,4448; d_4^{20} 0,9915; $MR_{D_{\text{найд}}}$ 57,21, $MR_{D_{\text{выч}}}$ 57,32.

Найдено %: Cl 32,81; 32,78
 $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{SiCl}_2$. Вычислено %: Cl 33,3

II фракция с т. кип. 93—94°/4,5 мм в количестве 64,0 г (53,6% теоретического); n_D^{20} 1,4478; d_4^{20} 0,8795; $MR_{D_{\text{найд}}}$ 71,45, $MR_{D_{\text{выч}}}$ 71,58.

Найдено %: Cl 15,73; 15,64
 $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{SiCl}$. Вычислено %: Cl 15,15

5-этил, 5-бутил, 5-силикононан был получен конденсацией трибутилхлорсилана и этилмагнийбромидом. Гриньяров комплекс был получен из 21,8 г (0,2 моля) бромистого этила и 4,8 г (0,2 моля) магния в 50 см³ абсолютного эфира. К нему сразу было прилито 23,4 г (0,1 моля) трибутилхлорсилана. Эфир отогнан и смесь кипятилась на водяной бане в течение 5 час. Затем разложено льдом, 10% HCl , промыто слабым раствором соды и водой, высушено над CaCl_2 , и эфир отогнан. Остаток обработан концентрированной серной кислотой, раствором соды, водой и высушен.

В результате трехкратной разгонки под вакуумом выделено 19,6 г

(86% теоретического) 5-этил, 5-бутил, 5-силикононана с т. кип. 94—94,5°/5 мм; n_D^{20} 1,4446; d_4^{20} 0,7950; $MR_{Dна д}$ 76,40, $MR_{D выч}$ 76,58.

Найдено %: Si 12,22; 12,21
 $C_{14}H_{32}Si$. Вычислено %: Si 12,29

В случае синтеза тригептилсилана обработка концентрированной серной кислотой не производилась.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
24 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Д. Петров и Е. А. Чернышев, Изв. АН СССР, ОХН, № 5 (1952).
² A. Bygden, Diss., Uppsala, Sweden, 1916. ³ L. Tyler, L. Sommer, F. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 69, 981 (1947); 70, 2876 (1948). ⁴ E. Pietrusza, L. Sommer, *ibid.*, 69, 2108 (1947); F. Price, *ibid.*, 69, 2600 (1947); J. Jenkins, H. Post, J. org. Chem., 15, 552 (1950). ⁵ А. Д. Петров, Синтез и изомерные превращения алифатических углеводородов, М., 1948. ⁶ E. Warrick, J. Am. Chem. Soc., 68, 2455 (1946).