

Академик А. В. ТОПЧИЕВ, Н. С. НАМЕТКИН и О. П. СОЛОВОВА

## ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Способ получения кремнийорганических соединений реакцией присоединения  $\text{HSiCl}_3$  или его гомологов к непредельным углеводородам описан впервые в 1947 г. (1). Трихлорсилан присоединяется по двойной связи непредельного углеводорода, давая алкилтрихлорсиланы. Реакция катализируется перекисями и ультрафиолетовым облучением, а также протекает в отсутствие катализатора при высоких температуре и давлении (2).

Выход алкилхлорсиланов зависит от применяемого катализатора и строения углеводорода (положения двойной связи и разветвленности органических радикалов). Так, при взаимодействии трихлорсилана с октен-1 в присутствии перекиси ацетила был получен почти теоретический выход октилтрихлорсилана, в то время как 1,1-динеопентилэтилен практически не реагирует с трихлорсиланом (3).

Трихлорсилан способен присоединяться также к тройной связи — ацетилену (4, 5), пропилацетилену (6) в присутствии перекиси бензоила и дихлорацетилену (7). Из патентной литературы следует, что ароматические углеводороды при взаимодействии с трихлорсиланом или его гомологами в присутствии катализаторов  $\text{BF}_3$  или  $\text{BCl}_3$  (8) или без них (9-11) дают ароматические галоидсиланы. Нами были получены некоторые водородсодержащие галоидсиланы и дисиланы в результате прямого синтеза кремнийорганических соединений из бромистых алкилов, хлористого метилена и дихлорэтана с кремнием. Имея в своем распоряжении указанные водородистые соединения кремния, нам представлялось интересным использовать их для получения новых кремнийорганических соединений путем присоединения их к непредельным углеводородам.

Так как трибромсилан в прямом синтезе алкилбромсиланов получается, как побочный продукт, в незначительных количествах, получение его проводилось нами также и непосредственно из бромистого водорода и кремния.

По литературным данным, выход водородистых соединений из бромистого водорода и кремния не превышает нескольких процентов; основным продуктом получается четырехбромистый кремний. Нами установлено, что скорость пропускания бромистого водорода имеет решающее значение для получения хороших выходов трибромсилана; слабый ток бромистого водорода ведет к получению в основном четырехбромистого кремния, с увеличением скорости пропускания бромистого водорода выхода водородистых соединений увеличиваются. Из 20—25 г кремния или сплава медь — кремний (20% меди) мы получали за 5 час. работы до 100—110 г смеси силанбромидов. После повторной перегонки этой смеси в токе сухого азота собиралась фракция 107—118° (технического три-

бромсилана), составлявшая в некоторых опытах 65% полученного сырого продукта (т. кип.  $\text{HSiBr}_3$  111,8°). Остальные 35% состояли в основном из четырехбромистого кремния (т. кип. 156°) и небольшого количества дибромсилана (т. кип. 64°). Полученный указанным способом трибромсилан смешивали с избытком непредельного углеводорода и подвергали ультрафиолетовому облучению.

### Методика проведения опытов

Прибор состоял из трехгорлой кварцевой колбы емкостью 200 мл, снабженной мешалкой с ртутным затвором, холодильником, термометром и вводной трубкой для пропускания азота. Верхний конец холодильника был соединен с ловушкой, опущенной в смесь сухого льда с ацетоном. Перед началом опыта прибор продувался азотом. В течение всего опыта реакционная смесь перемешивалась. Смесь нагревалась только теплом кварцевой лампы.

Получение гексилтрибромсилана. Смесь из 36 г (0,4 моля) гексена-1, полученного из гексилового спирта пиролизом его ацетата (т. кип. на колонке эффективностью в 25 теоретических тарелок 62,4—63,0°/750 мм,  $d_4^{20}$  0,6734,  $n_D^{20}$  1,3888), и 39,3 г (0,14 моля) фракции 104—118°, состоявшей в основном из трибромсилана, подвергали ультрафиолетовому облучению в течение 51 часа без перерыва. Температура опыта достигала 83°. После отгонки исходных продуктов при атмосферном давлении получили фракцию с т. кип. 115—125°/14 мм в количестве 36,3 г (71% теоретического выхода, считая на взятый трибромсилан).

После повторных разгонок т. кип. гексилтрибромсилана 119—120°/15 мм.

Найдено %: Br 67,47; 67,59  
Вычислено %: Br 67,99

Гексилтрибромсилан мы получили также при ультрафиолетовом облучении гексена-1 с трибромсиланом, выделенным из продуктов реакции прямого синтеза алкилбромсиланов.

Получение гептилтрибромсилана. Смесь из 45 г (0,46 молей) гептена-1, полученного из гептилового спирта пиролизом его ацетата (т. кип. на колонке эффективностью в 25 теоретических тарелок 92—93°/745 мм,  $n_D^{20}$  1,4049,  $d_4^{20}$  0,6979), и 63 г (0,23 моля) трибромсилана, дважды перегнанного в токе азота из колбы Фаворского (т. кип. 107—112°), подвергали ультрафиолетовому облучению в течение 100 час. (с перерывами). После отгонки незначительного количества исходных продуктов получили фракцию с т. кип. 130—133°/15 мм в количестве 63,5 г (74,7% теоретического выхода, считая на взятый трибромсилан). После повторных разгонок т. кип. гептилтрибромсилана 131—133°/14 мм.

Найдено %: Br 64,73; 64,88  
Вычислено %: Br 65,39

Получение циклогексилтрибромсилана. Смесь из 36 г (0,45 молей) циклогексена, полученного дегидратацией циклогексанола (т. кип. 81—82,5°/750 мм на колонке эффективностью 18 теоретических тарелок,  $n_D^{20}$  1,4461,  $d_4^{20}$  0,8091), и 44 г (10,16 моля) фракции, содержащей трибромсилан, с т. кип. 104—118° подвергали ультрафиолетовому облучению в течение 46 час. без перерыва. Температура достигала 93°.

После отгонки исходных продуктов получили 39,3 г фракции с т. кип. 119—122°/6 мм (70% теоретического выхода). После повторных разгонок т. кип. циклогексилтрибромсилана 113—114°/4 мм.

Найдено %: Br 67,37; 67,30  
Вычислено %: Br 68,37

Получение метилциклопентилтрибромсилана. Смесь из 11,8 г (0,14 моля) метилциклопентена-1 (полученного из лаборатории акад. Казанского) с т. кип. 74,8/746,6 мм,  $n_D^{20}$  1,4329 и 34,5 (0,12 моля) фракции, содержащей трибромсилан, с т. кип. 104—118° подвергали ультрафиолетовому облучению в течение 65 час. без перерыва. Температура опыта доходила до 110°. При разгонке получен метилциклопентилтрибромсилан с т. кип. 139—141°/9 мм (70% теоретического выхода).

Найдено %: Br 67,73; 67,70  
Вычислено %: Br 68,37

В продуктах реакции прямого синтеза хлористого метилена и дихлорэтана с кремнием имеется ряд водородсодержащих дисиланов. Так например, из продуктов реакции хлористого метилена с кремнием при разгонке на вакуумной колонке нами была выделена фракция с т. кип. 57—58° при 10 мм рт. ст., по анализу соответствующая не описанному в литературе тетрахлордисиланметану.

Найдено %: Cl 66,45; 66,56  
Вычислено %: Cl 66,35

Нами установлено, что водородсодержащие дисиланы, аналогично водородсодержащим силанам, присоединяются к непредельным углеводородам, образуя соответствующие алкилгалоиддисиланы. Так например, при нагревании тетрахлордисиланметана с гексеном-1 в присутствии перекиси бензоила нами получен не описанный в литературе дигексилтетрахлордисиланметан с т. кип. 200—205° при 5 мм рт. ст.

Таблица 1

Получение кремнийорганических соединений из непредельных углеводородов

Соединения	Формула	Катализатор	Т-ра опыта в °	Продолжительность опыта в час.	Т. кип./мм рт. ст.	Анализ, %		Выход в %
						Вычисл.	Найдено	
Гексилтрибромсилан	$C_6H_{13}Si_3Br_3$	Ультрафиолетовые лучи То же	83	50	119—120°/15 мм	67,99	67,47 67,59	71
Гептилтрибромсилан	$C_7H_{15}Si_3Br_3$	"	105	100	131—133°/14 "	65,39	64,73 64,88	74,7
Циклогексилтрибромсилан	$C_6H_{11}Si_3Br_3$	"	93	46	113—114°/4 "	68,37	67,37	70
Метилциклопентилтрибромсилан	$C_6H_{11}Si_3Br_3$	"	110	65	139—141°/9 "	68,37	67,70 67,73	70
Ди-гексилтетрахлордисиланметан	$(C_6H_{13}Si_2Cl_2)_2CH_2$	Перекись бензоила	73	5	220—225°/5 "	37,47	37,66 37,67	22

Найдено %: CI 37,66; 37,67  
Вычислено %: CI 37,17

О водородсодержащих дисиланах и о взаимодействии их с непредельными углеводородами нами будет сообщено в последующих работах.

Поступило  
2 VIII 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> L. H. Sommer, E. S. Whitmore, E. W. Pietrusza, J. Am. Chem. Soc., **69**, 188 (1947). <sup>2</sup> A. J. Barry, L. de Pree et al., *ibid.*, **69**, 2916 (1947).  
<sup>3</sup> E. W. Pietrusza, L. H. Sommer, F. S. Whitmore, *ibid.*, **70**, 484 (1948).  
<sup>4</sup> Ch. Burkhard, R. H. Krieble, *ibid.*, **69** 2687 (1947). <sup>5</sup> R. H. Krieble C. A., **44**, 9473, 1950; ав. патент 2510642, 1950. <sup>6</sup> Ch. Burkhard, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1402 (1950). <sup>7</sup> C. L. Agree, *ibid.*, **71**, 300 (1949). <sup>8</sup> C. A., **45**, 5184, брит. патент 646629, 1950. <sup>9</sup> A. J. Barry, L. de Pree, D. E. Hook, C. A., **45**, 8041, 1951; ам. патент 2546330, 1950. <sup>10</sup> A. J. Barry, L. de Pree, D. E. Hook, C. A., **44**, 5378; брит. патент 632824, 1949. <sup>11</sup> C. A., **45**, 5184, 1951; брит. патент 645972, 1950.