

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

ТРИФЕНИЛАЦЕТАТСИЛАН И ТРИФЕНИЛХЛОРСИЛАН

Кипинг и Ллойд указывали, что трифенилацетатсилан с т. пл. 91—92° (1) и 91,5° (2) получается при действии хлористого ацетила на трифенилсиланол. Однако Мартин и Кипинг (3) опровергли это, показав, что при действии хлористого ацетила на трибензилсиланол, а также и на трифенилсиланол получаются не ацетаты, а соответствующие хлориды. Ладенбург (4) описывает получение трифенилацетатсилана с т. пл. 96—97° при нагревании до 140° трифенилсиланола с избытком уксусного ангидрида. Кипинг и Ллойд (2) оспаривают возможность получения трифенилацетатсилана при действии уксусного ангидрида на трифенилсиланол, утверждая, что уксусный ангидрид, даже в присутствии хлористого цинка, не взаимодействует с трифенилсиланолом. Кипинг и Ллойд (1), Полис (5) и Мартин и Кипинг (3) описали трифенилхлорсилан с т. пл. 89—90°. Нами был получен трифенилхлорсилан с т. пл. 97° (6).

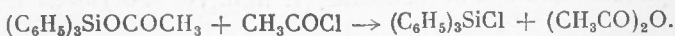
Ввиду того что в литературе приводятся как для трифенилацетатсилана, так и для трифенилхлорсилана различные температуры плавления, нам представлялось интересным синтезировать эти соединения различными способами и установить их истинные температуры плавления. Кроме того, нашими предварительными опытами было показано, что при действии хлористого ацетила на трифенилсиланол может быть получен как трифенилацетатсилан, так и трифенилхлорсилан. В связи с этим мы считали интересным также уточнить условия образования трифенилацетатсилана и трифенилхлорсилана при действии хлористого ацетила на трифенилсиланол.

Нами было установлено, что при действии хлористого ацетила на трифенилсиланол при соотношении 1:1 получается трифенилацетатсилан:



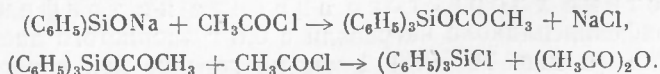
При большем количестве хлористого ацетила получается трифенилхлорсилан.

Таким образом, можно было предположить, что образовавшийся трифенилацетатсилан под влиянием избытка хлористого ацетила переходит в трифенилхлорсилан:



Проведенные нами опыты по взаимодействию трифенилацетатсилана с хлористым ацетилом подтвердили это предположение.

Одновременно нами было показано, что хлористый ацетил аналогично действует и на трифенилсиланолы:



Температура плавления полученных нами трифенилацетатсилана 97° и трифенилхлорсилана 97°.

Мы предположили, что причиной пониженных температур плавления, приводившихся в литературе для трифенилацетатсилана и трифенилхлорсилана, являлось загрязнение их трифенилсиланолом. Примесь трифенилсиланола была возможна как вследствие неполноты реакции, так и от частичного гидролиза трифенилацетатсилана и трифенилхлорсилана влагой воздуха при их перекристаллизациях. В условиях, принятых для перекристаллизации трифенилацетатсилана и трифенилхлорсилана, примесь трифенилсиланола полностью трудно отделима.

Наши предварительные опыты по получению трифенилацетатсилана и трифенилхлорсилана также часто приводили к продуктам, имеющим т. пл. 89—91°. Специально приготовленные смеси, состоящие из чистых 75—80% трифенилацетатсилана с т. пл. 97° или трифенилхлорсилана с т. пл. 97° и 20—25% трифенилсиланола, имели т. пл. 89—91°. Это подтверждает наше предположение, что описанные трифенилацетатсилан с т. пл. 91—92° и трифенилхлорсилан с т. пл. 89—91° были загрязнены трифенилсиланолом.

Необходимо отметить, что при действии хлористого ацетила на трифенилсиланол даже в указанных выше соотношениях 1:1 нам часто не удавалось получить чистый трифенилацетатсилан. Большое значение имеет время контакта трифенилсиланола с хлористым ацетилом, а также температура опыта. В некоторых случаях не весь взятый трифенилсиланол переходил в трифенилацетатсилан, в результате получалась трудно разделяемая смесь с заниженной температурой плавления; в других — реакция проходила до образования трифенилхлорсилана.

Трифенилацетатсилан был нами получен также действием уксусного ангидрида на трифенилхлорсилан и действием уксусного ангидрида с 1—2 каплями серной кислоты на трифенилэтоксисилан. Температура плавления полученного этими способами трифенилацетатсилана была 97°, и смешанные пробы с трифенилацетатсиланом, полученным при действии хлористого ацетила на трифенилсиланол или трифенилсиланол, не давали депрессии.

Трифенилхлорсилан, кроме описанных выше способов, был получен также действием PCl_5 на трифенилсиланол и трифенилэтоксисилан. Трифенилхлорсилан, полученный при помощи PCl_5 , имел т. пл. 97° и не давал депрессии в смеси с трифенилхлорсиланом, полученным при действии хлористого ацетила на трифенилсиланол, трифенилсиланол и трифенилацетатсилан.

Ниже приводятся некоторые опыты по получению трифенилацетатсилана и трифенилхлорсилана.

Получение трифенилацетатсилана

1. Действие уксусного ангидрида на трифенилхлорсилан. 2 г трифенилхлорсилана (с т. пл. 97°) нагревали с 20 г уксусного ангидрида 1 час на горелке при кипении. После отгонки избытка уксусного ангидрида получили кристаллический продукт, который после перекристаллизации из бензина (т. кип. 70—90°) имел т. пл. 97°.

Найдено %: С 75,64; 75,48; Н 5,77; 5,60
(C_6H_5)₃SiOCOCH₃. Вычислено %: С 75,47; Н 5,76

Смесь полученного трифенилацетатсилана с исходным трифенилхлорсиланом имела т. пл. 70—73°.

2. Действие хлористого ацетила на трифенилсиланол. 2 г трифенилсиланола нагревали с 0,6 г хлористого ацетила в растворе бензина (т. кип. 70—90°) 1 час на горелке при слабом кипении.

Полученный продукт после перекристаллизации из бензина имел т. пл. 97°.

Найдено %: С 75,56; 75,45; Н 5,72; 5,73
(C₆H₅)₃SiOCOCH₃. Вычислено %: С 75,47; Н 5,66

Смесь полученных кристаллов с трифенилацетатсиланом, полученным первым способом, имела т. пл. 97°. Смесь полученных кристаллов с трифенилхлорсиланом имела т. пл. 70—72°.

3. Действие хлористого ацетила на трифенилсиланол. 2 г трифенилсиланолята нагревали с 0,7 г хлористого ацетила в растворе бензина (т. кип. 70—90°) 1 час при слабом кипении на горелке. После охлаждения отфильтровывали бензиновый раствор от выпавшей соли и отгоняли избыток хлористого ацетила с частью бензина. Выпавшие кристаллы имели т. пл. 95°, после третьей перекристаллизации т. пл. была 97°.

Смесь полученных кристаллов и трифенилацетатсилана, полученного первым и вторым способами, имела т. пл. 97°. Смесь полученных кристаллов с трифенилхлорсиланом имела т. пл. 70°.

Получение трифенилхлорсилана

1. Действие хлористого ацетила на трифенилсиланол. 2 г трифенилсиланолята нагревали с 1 г хлористого ацетила 2 часа на горелке при слабом кипении. После отгонки хлористого ацетила полученный продукт, перекристаллизованный из бензина (т. кип. 70—90°), имел т. пл. 97°.

Найдено %: Cl 12,09; 12,19
(C₆H₅)₃SiCl. Вычислено %: Cl 12,03

Смесь полученных кристаллов с трифенилхлорсиланом, полученным при помощи PCl₅, имела т. пл. 97°. Смесь полученных кристаллов с трифенилацетатсиланом имела т. пл. 70°.

2. Действие хлористого ацетила на трифенилсиланол. 1 г трифенилсиланолята нагревали с 10 г хлористого ацетила 2 часа на горелке при слабом кипении. После охлаждения отфильтровывали выпавшую соль и отгоняли избыток хлористого ацетила. Полученный продукт, перекристаллизованный из бензина (т. кип. 70—90°), имел т. пл. 97°.

Смесь полученных кристаллов с трифенилхлорсиланом, полученным первым способом и при помощи PCl₅, имела т. пл. 97°. Смесь полученных кристаллов с трифенилацетатсиланом имела т. пл. 75°.

3. Действие хлористого ацетила на трифенилацетатсилан. 1 г трифенилацетатсилана нагревали с 4 г хлористого ацетила 1 час на горелке при слабом кипении. После отгонки хлористого ацетила полученный продукт, перекристаллизованный из бензина (т. кип. 70—90°), имел т. пл. 97°.

Смесь полученных кристаллов с исходным трифенилацетатсиланом имела т. пл. 70°. Смесь полученных кристаллов с трифенилхлорсиланом, полученным первым и вторым способами, а также полученным при помощи PCl₅, имела т. пл. 97°.

Выводы

1. Показана возможность образования трифенилацетатсилана и трифенилхлорсилана при действии хлористого ацетила на трифенилсиланол.

2. Установлены температуры плавления трифенилацетатсилана 97° и трифенилхлорсилана 97°.

Поступило
2 VIII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. S. Kipping, L. L. Lloyd, Proc. Chem. Soc., 15, 174 (1899).
² F. S. Kipping, L. L. Lloyd, J. Chem. Soc., 79, 449 (1901). ³ Q. Martin,
F. S. Kipping, *ibid.*, 95, 302 (1909). ⁴ A. Ladenburg, Ber., 40, 2274 (1907).
⁵ A. Polis, *ibid.*, 19, 1012 (1886). ⁶ Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев,
Ф. Ф. Мачус, ДАН, 83, № 5 (1952).