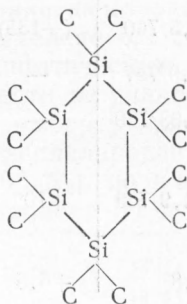


Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ и В. А. ПОНОМАРЕНКО

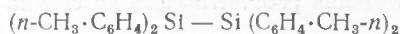
**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДИСИЛИЛМЕТАНА, 1,2-ДИСИЛИЛЭТАНА,
1,3-ДИСИЛИЛПРОПАНА И
1,3,5-ТРИСИЛЕН-2,4,6-ТРИМЕТИЛЕНЦИКЛОАЛКАНА**

В литературе описаны синтез и свойства: силанов от SiH_4 до Si_5H_{12} , многочисленных и разнообразных три- и тетразамещенных (три- и тетраалкил, ар-алкил и тетраарил) моносиланов и очень небольшого числа разветвленных дисиланов состава $\text{Si}_2\text{C}_6\text{H}_{18}$ (аналог октана и выше), а также высокомолекулярных полисиланов ⁽¹⁾. Что же касается низкомолекулярных кремнеуглеводородов нормального строения, то изучены лишь единичные представители силанов этого рода и только с одним атомом кремния в молекуле. Сюда относятся полученные Штоком ⁽²⁾ методом цинкорганического синтеза метилсилан и диметилсилан, а также полученные Шлезингером с сотр. ⁽³⁾ восстановлением соответственных силикогалогенидов литийалюминийгидридом или гидридом лития: этилсилан ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_3$), пропилсилан ($n\text{-C}_3\text{H}_7\cdot\text{SiH}_3$), бутилсилан ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SiH}_3$), диэтилсилан ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_2\text{C}_1\text{H}_5$), дипропилсилан ($\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{SiH}_2\cdot\text{C}_3\text{H}_7$).

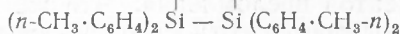
Столь же мало, как и алифатические кремнеуглеводороды нормального строения, изучены циклические кремнеуглеводороды. Можно назвать лишь несколько циклических высокомолекулярных форм, в которых, аналогично силанам, все атомы цикла состоят только из атомов кремния и лишь заместителями являются алкильные и арильные радикалы. Таковы, например, твердые и сравнительно мало устойчивые: додекаметилциклогексасилан с т. пл. 74° ⁽⁴⁾ (I) и октапаратодилцикотетрасилан с т. пл. 310° (II) ⁽⁵⁾. Известен лишь один циклический кремнеуглеводород, в котором мы имеем в цикле как атомы



(I)



(II)



углерода, так и атом кремния — это полученный А. Бигден ⁽⁶⁾ пентаметиленидиметилсилан (III), сходный как по строению, так и по свой-

ствам с тетраалкилсиланами типа R_4Si .



Не описано еще ни одного представителя циклических кремнеуглеводородов с водородами у атомов кремния — структурных аналогов циклогексана и циклопентана.

Синтез низкомолекулярных аналогов пропана, *n*-бутана и *n*-пентана с двумя атомами кремния в молекуле, а также аналога циклогексана с тремя атомами кремния и составив задачу настоящего исследования. Эти кремнеуглеводороды представляют интерес как по высокому содержанию в них кремния (62—73%), так и по богатству изомерных форм даже среди кремнеуглеводородов нормального строения. Так например, для кремнеуглеводородного аналога пропана с 1 и 2 атомами кремния возможны для каждого по 2 изомера ($Si-C-C$, $C-Si-C$ и $Si-Si-C$, $Si-C-Si$) у аналога *n*-бутана с 2 атомами кремния должно существовать 4 изомера нормального строения ($Si-C-C-Si$, $Si-C-Si-C$, $Si-Si-C-C$ и $C-Si-Si-C$); у аналога пентана с 2 атомами кремния 5 изомеров и у аналога циклогексана с 3 атомами кремния 3 изомера. Кроме того, формы указанного типа — с подвижными атомами водорода у атомов кремния — представляют интерес также и по свойственным им химическим реакциям.

Нами синтезировано по одному дисилану — аналогу пропана, *n*-бутана, *n*-пентана, а также один трисилан (аналог циклогексана), физические свойства которых, в сопоставлении со свойствами соответственных углеводородов, представлены в табл. 1. Как видно из таблицы, замена 2 или 3 атомов углерода в углеводородах на кремний

Таблица 1

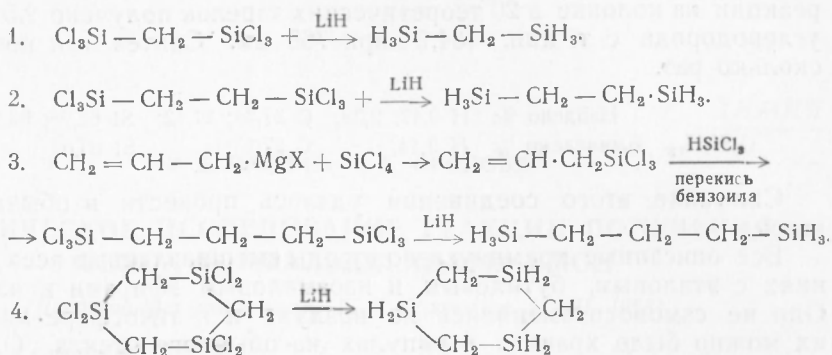
Формула	Т. кип. в °/мм рт. ст.	Т. заст. в °	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D найд.	MR_D^* выч.
1. $H_3Si-CH_2-SiH_3$	+14,7/754,3	—	$d_4^{40}, 6979$	$n_D^{40}, 1,4115$	27,14	27,58
$H_3C-CH_2-CH_3$	-42,2/760	—	0,5824	1,3397	—	—
			(-12,2°)	(-42,2°)		
2. $H_3Si-CH_2-CH_2SiH_3$	+46,0/746,6	(-92)	0,6987	1,4140	32,27	32,21
$H_3C-CH_2-CH_2-CH_3$	-0,5/760	(-135)	0,5788	1,3562	—	—
				(-15,6°)		
3. $H_3Si-CH_2-CH_2-CH_2-SiH_3$	+77,9/757	—	0,7276	1,4235	36,51	36,84
$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	+36,08/760	—	0,6262	1,3577	—	—
4. $H_2Si \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 - SiH_2 \diagdown \\ \diagdown \text{CH}_2 - SiH_2 \diagup \end{array}$	+134,9/769	+10°	0,9001	1,5059	43,67	44,34
Циклогексан	+80,8	+6,5	0,7782	1,4265	—	—

* Молекулярные рефракции рассчитывались по связям.

приводит к значительному возрастанию температуры кипения, удельного веса, коэффициентов преломления. Что же касается температур застывания, то они повышаются в относительно меньшей степени (температура застывания, например, кремневого аналога бутана выше температуры застывания *n*-бутана на 43°, а температура застывания цикло-

гексана и его аналога с 3 симметрично расположенными атомами почти одинаковы).

Кремнеуглеводороды синтезировались восстановлением соответственных силанхлоридов литийгидридом по следующим схемам:



1. Дисилилметан. Ди-(трихлорсилил)-метан был получен прямым синтезом. Свойства его отвечали данным, приводимым Патнодом и Шисслер (7), А. В. Топчиевым и Н. С. Наметкиным (8). Было взято 72 г широкой фракции этого соединения с т. кип. 160—175°, 45 г измельченного в шаровой мельнице гидрида лития, 115 см³ сухого бутилового эфира. При перегонке продукта восстановления на колонке в 20 теоретических тарелок было получено 16,3 см³ кремнеуглеводорода. Выход 63%.

2. 1,2-дисилилэтан. Восстановление 1,2-ди-(трихлорсилил)-этана с т. кип. 198—202° проводилось как LiAlH₄, так и LiH. В первом случае выход составлял 85%, во втором 60—70%.

3. 1,3-дисилилпропан. Аллилтрихлорсилан был получен по реакции Гриньяра и имел т. кип. 116—117,5°. В литературе (9) приводится т. кип. 117,5° при 760 мм. В пробирки на 50 см³ и 100 см³ бралось 3,1 г перекиси бензоила, 33 г Cl₃Si — CH₂ — CH = CH₂ и 72 г HSiCl₃. Пробирки помещались в автоклавы соответствующей емкости, которые нагревались при 100° в течение 57 час. Выход фракции 226—230° — 53% на загруженный Cl₃SiC₃H₅ и 70% на вошедший в реакцию (в литературе для 1,3-дитрихлорсилилпропана указывается т. кип. 111° при 20 мм (10)).

Для восстановления было взято 31,5 г 1,3-дитрихлорсилилпропана (с т. кип. 226—226,5°), 48 см³ бутилового эфира, 19 г LiH. Продукта восстановления при перегонке на колонке в 20 теоретических тарелок с т. кип. 77,1—78° было выделено 5,2 см³.

Анализ полученных алифатических кремнеуглеводородов в токе кислорода и воздуха провести не удалось из-за сильных хлопков при сжигании, приводивших к выбросу навесок из стаканчиков.

1,2-дисилилэтан и 1,3-дисилилпропан сгорели лишь в смеси кислорода с азотом (10% O₂ и 90% N₂), но в обоих случаях процент Si был на 3—6% заниженным, а процент H и C несколько завышенным.

Найдено %: H 11,20; C 27,58; Si 56,20

H₃Si · CH₂ · CH₂ · SiH₃. Вычислено %: H 11,17; C 26,62; Si 62,21

Найдено %: H 12,13; C 34,80; Si 50,10

H₃Si · CH₂ · CH₂ · CH₂ · SiH₃. Вычислено %: H 11,61; C 34,56; Si 53,83

1,3,5-трисилен-2,4,6-триметиленциклоалкан был получен восстановлением циклического хлорида состава (CH₂SiCl₂)₃ гидридом лития. Циклический гексахлорид был выделен из фракции 114—140°

(при 9 мм), полученной при пропускании хлористого метилена через сплав (Si + Cu) при 300°. Он имел т. пл. 79—81° (в запаянном капилляре) (в литературе (7) 81,0—82,5°). Восстановление проводилось в автоклаве емкостью 100 см³ при 150—180° в течение 9 час. Было взято 30 г хлорида и 13 г измолотого LiH. После разгонки продуктов реакции на колонке в 20 теоретических тарелок получено 2,5 г кремнеуглеводорода с т. кип. 134,9° при 769 мм. Синтез был повторен несколько раз.

Найдено %: Н 9,47; 9,39; С 27,34; 27,12; Si 62,96; 62,70
C₃Si₃H₁₂. Вычислено %: Н 9,14; С 27,23; Si 63,63

Сжигание этого соединения удалось провести в обычных условиях.

Все описанные кремнеуглеводороды смешивались во всех соотношениях с этиловым, бутиловым и изоамиловым эфирами и изооктаном. Они не самовоспламенялись на воздухе и в атмосфере кислорода и их можно было хранить в ампулах из обычного стекла. Однако при длительном хранении в ампулах замечалось образование пленки, что связано, повидимому, с действием щелочей стекла.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
13 III 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Н. Долгов, Химия кремнеорганических соединений, 1933; Н. Post, Silicones and other Organic Silicon Compounds, 1949. ² A. Stock, C. Somieski, Ber., 52, 695 (1919). ³ A. Finholt, A. Bond, K. Wilzbach, H. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., 69, 2692 (1947). ⁴ Ch. Burkhardt, *ibid.*, 71, 963 (1949). ⁵ A. Steele, F. Kipping, J. Chem. Soc., 2545 (1929). ⁶ A. Bygden, Dissert.; Upsala, 1916. ⁷ W. Patnode, R. Schiessler, U. S. Patent, 2 381 002, 2 381 000, Chem. Abstr., 39, 4888, 4889 (1945). ⁸ А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, В. И. Зеткин, ДАН, 82, 927 (1952). ⁹ D. Hurd, J. Am. Chem. Soc., 67, 1813 (1945). ¹⁰ C. Burkhardt, R. Kreible, *ibid.*, 69, 2687 (1947).