

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

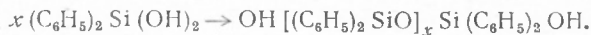
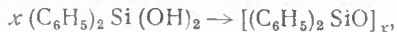
ПОЛУЧЕНИЕ ДИФЕНИЛСИЛАНДИОЛА

Получению дифенилсиландиола посвящен ряд исследований. Во всех опубликованных работах дифенилсиландиол был получен гидролизом дифенилдихлорсилана, однако температуры плавления для него приводятся различные, а именно: 139° (1), 140° (2), 128—132° (3), 155° (4) и 148° (5). Нами дифенилсиландиол получен гидролизом дифенилдибромсилана и дифенилдиэтоксисилана. Дифенилдибромсилан был получен нами прямым синтезом бромбензола с кремнием (6). Дифенилдиэтоксисилан получен при действии фенилмагнийбромида на тетраэтоксисилан (7).

При многочисленных опытах гидролиза дифенилдибромсилана, который проходит очень энергично, мы получали кристаллические продукты с различными температурами плавления. В ряде опытов температура плавления их была значительно выше температуры плавления чистого дифенилсиландиола, в других — ниже. Только после очень тщательной и многократной перекристаллизации продуктов гидролиза дифенилдибромсилана, проводимого в возможно более мягких условиях, мы получали чистый дифенилсиландиол с т. пл. 131—132°.

Гидролиз дифенилдиэтоксисилана протекает значительно мягче. Как мы показали, при энергичном перемешивании дифенилдиэтоксисилана при комнатной температуре с четырехкратным избытком 5% водного раствора едкого калия гидролиз продолжается в течение нескольких часов. В результате мы получали чистый дифенилсиландиол, который уже после однократной промывки холодным хлороформом имел постоянную т. пл. 131—132°.

Дифенилсиландиол легко отщепляет воду, поэтому при гидролизе дифенилдибромсилана, а также при гидролизе дифенилдихлорсилана, проходящих очень энергично, кроме дифенилсиландиола всегда получают трудно отделимые ангидридные формы, образующиеся по схемам:



Незначительные примеси этих ангидридных форм к дифенилсиландиолу заметно не влияют на результаты элементарного анализа, так как элементарный состав их очень близок, температура же плавления от них изменяется резко. Это обстоятельство, видимо, и послужило причиной противоречивых данных, приводимых различными авторами о температуре плавления дифенилсиландиола. Специально приготовленные нами смеси дифенилсиландиола с полученными ангидридными формами его подтвердили это наше предположение.

Экспериментальная часть

Гидролиз дифенилдибромсилана мы проводили водой и 5% водным раствором едкого кали.

а) Гидролиз дифенилдибромсилана водой. В смесь 100 мл воды и 50 мл эфира вводили из капельной воронки при интенсивном перемешивании и сильном охлаждении 10 г дифенилдибромсилана. Затем реакционную смесь перемешивали 5—10 мин., отделяли эфирный раствор дифенилсиландиола и промывали его водой. При испарении эфира дифенилсиландиол выделялся в виде длинных бесцветных иголок.

б) Гидролиз дифенилдибромсилана 5% водным раствором едкого кали. В 240 мл водного раствора едкого кали при перемешивании и охлаждении медленно прибавляли 10 г дифенилдибромсилана. Получали мутноватый раствор калиевых производных дифенилсиландиола ((C₆H₅)₂SiOHOK и (C₆H₅)₂Si(OK)₂), который после 5—10 минутного перемешивания обрабатывали слабой уксусной кислотой до полной нейтрализации щелочи. Выделяющиеся кристаллы дифенилсиландиола экстрагировали серным эфиром и переносили в стакан. При испарении эфира выделялся дифенилсиландиол.

Таблица 1

Выходы дифенилсиландиола в зависимости от продолжительности гидролиза дифенилдиэтоксисилана (взято 5 г дифенилдиэтоксисилана и 120 мл 5% раствора КОН)

Продолжит. реакции в час.	Получено дифенилсиландиола	
	в г	в %
1 1/2	0,75	18,9
3	0,9	22,7
4 1/2	1,5	37,8
5	2,3	57,0
6	3,5	88,1

Как при гидролизе дифенилдибромсилана водой, так и 5% водным раствором едкого кали мы всегда получали, благодаря примесям ангидридных форм, кристаллы дифенилсиландиола с различными температурами плавления. Очистку дифенилсиландиола проводили переосаждением водой из раствора ацетона до постоянной температуры плавления. В результате ряда опытов после тщательной очистки продуктов гидролиза нами получен дифенилсиландиол с т. пл. 131—132°. Как при гидролизе дифенилдибромсилана водой, так и раствором едкого кали выходы дифенилсиландиола были 80—90%.

Гидролиз дифенилдиэтоксисилана мы проводили 5% водным раствором едкого кали. 5 г дифенилдиэтоксисилана и 120 мл 5% водного раствора едкого кали перемешивались при комнатной температуре 1 1/2—6 час. Затем из реакционной смеси экстрагировали эфиром не подвергшийся гидролизу дифенилдиэтоксисилан, а прозрачный водный раствор калиевых производных дифенилсиландиола в присутствии фенолфталеина обрабатывали слабой уксусной кислотой до полной нейтрализации щелочи. Выделяющиеся кристаллы дифенилсиландиола экстрагировали эфиром и переносили в стакан. При испарении эфира выделялись кристаллы дифенилсиландиола. Во всех проведенных нами опытах гидролиза дифенилдиэтоксисилана получающиеся кристаллы дифенилсиландиола после однократной промывки холодным хлороформом имели т. пл. 131—132°. При перекристаллизации этих кристаллов их температура плавления не изменялась.

Найдено %: C 66,63; 66,52; H 5,58; 5,46
 (C₆H₅)₂Si(OH)₂. Вычислено %: C 66,7; H 5,56

В табл. 1 приводятся выходы дифенилсиландиола в зависимости от продолжительности гидролиза дифенилдиэтоксисилана 5% водным раствором едкого кали.

Определение количества выделяющейся воды при нагревании дифенилсиландиола. Воспользовавшись свойством дифенилсиландиола при нагревании легко отщеплять воду, мы провели количественное определение выделяющейся воды. Как видно из приводимых ниже определений, этот метод может быть использован для аналитических целей.

В стеклянную трубку длиной 30 см с электрическим обогревом помещали лодочку с навеской 0,2—0,3 г дифенилсиландиола. Выделяющуюся при нагревании воду удаляли из трубки продува-

нием сухого воздуха и улавливали серной кислотой. В табл. 2 приводятся результаты определений количества выделяющейся воды при нагревании дифенилсиландиола.

Таблица 2

Навеска в г	Содержание воды			
	найдено		вычислено	
	в г	в %	в г	в %
0,2400]	0,0199	8,29	0,0200	8,33
0,2071]	0,0174	8,4	0,0172	8,33

Поступило
14 IX 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Dilthey, F. Eduardoff, Ber., **37**, 1139 (1904). ² G. Martin, J. Chem. Soc., **105**, 2836 (1914). ³ F. S. Kipping, *ibid.*, **101**, 2108 (1912). ⁴ J. F. Hyde, R. C. De Long, J. Am. Chem. Soc., **63**, 1194 (1941). ⁵ C. A. Burkhard, *ibid.*, **67**, 2173 (1945). ⁶ А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, Н. М. Жмыхова, ДАН, **78**, № 3 (1951). ⁷ А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, ДАН, **80**, № 6 (1951).