

1. Триэтилвинилсилан $(C_2H_5)_3SiCH=CH_2$. В литровый автоклав из нержавеющей стали было помещено 263 г хлорэтилтриэтилсилана и 500 г 20% раствора КОН в этиловом спирте. Нагревание вращающегося автоклава продолжалось 9 час. при 150—160°. На другой день с осадка KCl была слита двухслойная жидкость. Нижний слой — спирто-водный раствор — после разведения водой выделил органический слой, который был объединен с верхним слоем. Было выделено 93,5 г триэтилвинилсилана с т. кип. 145,2—146,4° при 740 мм. Выход 50% теории.

2. Аллилсиланы $R_nSi(CH_2CH=CH_2)_{4-n}$, где $n \leq 3$. По ранее разработанной методике (6) было получено 7 различных аллилсиланов, представленных в табл. 1. При получении каждого из этих аллилсиланов смесь из AlBr или AlI с соответственным галогеналкилсиланом в отношении 1:1,1—1,3 приливалась к Mg, который брался в двухкратном избытке по отношению к теоретически необходимому. Смесь приливалась со скоростью 100—130 капель в минуту. На 1 моль аллилгалогенида бралось около 0,5 л эфира. После завершения прибавления смеси эфир отгонялся и твердый остаток нагревался на кипящей водяной бане 5—10 час. Ранее отогнанный эфир возвращался в колбу и содержимое разлагалось водой с HCl.

Таблица 1

Кремнийсодержащие эфиры диалкилдитиофосфорных кислот

№ п/п	Алкилсилан	Дитиофосфорная кислота	Смешанный эфир	Т. кип. в °	Давл. в мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	MRD		Выход в %
								найд.	выч.	
1	Me ₃ SiAl	(MeO) ₂ PS ₂ H	C ₈ H ₂₁ PS ₂ SiO ₂	115—117	3	1,5045	1,0696	75,48	76,06	71,2
2	"	(EtO) ₂ PS ₂ H	C ₁₀ H ₂₅ PS ₂ SiO ₂	94	1	1,4945	1,0261	85,32	85,32	75
3	"	(PrO) ₂ PS ₂ H	C ₁₂ H ₂₉ PS ₂ SiO ₂	124	2,5	1,4912	1,0100	94,23	94,58	76,3
4	"	(i-PrO) ₂ PS ₂ H	C ₁₂ H ₂₉ PS ₂ SiO ₂	119—121	3,5	1,4820	0,9944	94,18	94,58	—
5	Et ₃ SiAl	(MeO) ₂ PS ₂ H	C ₁₁ H ₂₇ PS ₂ SiO ₂	139,5	5,5	1,5090	1,0510	89,35	89,59	79
6	"	(EtO) ₂ PS ₂ H	C ₁₃ H ₃₁ PS ₂ SiO ₂	134	1	1,4990	1,0131	99,28	98,85	88
7	"	(PrO) ₂ PS ₂ H	C ₁₅ H ₃₅ PS ₂ SiO ₂	130	1	1,4960	1,0014	108,1	108,1	84,5
8	Pr ₃ SiAl	(MeO) ₂ PS ₂ H	C ₁₄ H ₃₃ PS ₂ SiO ₂	132,5	1	1,5028	1,0158	103,7	103,8	88
9	PhMe ₂ SiAl	"	C ₁₃ H ₂₉ PS ₂ SiO ₂	136,5	0,5	1,5490	1,1029	96,47	95,88	70
10	MeHSiAl ₂	"	C ₁₁ H ₂₅ P ₂ S ₄ SiO ₄	136	1	1,5360	1,1796	116,99	117,5	—
11	Me ₂ SiAl ₂	"	C ₁₂ H ₃₀ P ₂ S ₄ SiO ₄	—	—	1,5405	1,1882	120,7	121,8	90
12	"	(EtO) ₂ PS ₂ H	C ₁₆ H ₃₈ P ₂ S ₄ SiO ₄	—	—	1,5252	1,1115	141,4	140,4	79
13	MeSiAl ₃	(MeO) ₂ PS ₂ H	C ₁₆ H ₃₈ P ₃ S ₆ SiO ₆	—	—	1,5568	1,2232	168,6	167,6	89
14	"	(EtO) ₂ PS ₂ H	C ₂₂ H ₅₁ P ₃ S ₆ SiO ₆	—	—	1,5410	1,1655	195,4	195,4	91
15	Et ₃ SiVin	(MeO) ₂ PS ₂ H	C ₁₀ H ₂₅ PS ₂ SiO ₂	121	0,5	1,5102	1,0577	84,96	84,96	78
16	"	(EtO) ₂ PS ₂ H	C ₁₂ H ₂₉ PS ₂ SiO ₂	133	0,5	1,5021	1,0258	94,52	94,22	85

3. Диалкилдитиофосфорные кислоты HS₂P(OR)₂, где R = Me, Et, Pr и *i*-Pr получались в чистом виде путем разгонки при 0,5 мм сиропов, образующихся при взаимодействии P₂S₅ с соответственными спиртами.

4. Кремнийсодержащие смешанные эфиры диалкилдитиофосфорных кислот. К 5—10% избытку аллилсилана при размешивании по каплям добавлялась диалкилдитиофосфорная кислота. Сначала температура реакционной смеси снижалась на 2—3°. Через 5—8 мин. температура начинала расти и поднималась в зависимости от молекулярных весов аллилсиланов и диалкилдитиофосфорных кислот на 40—80°. Скорость приливания в дальнейшем регулировалась так, чтобы температура держалась на уровне 50°. По окончании приливания смесь нагревалась до 50° в течение 5—6 час. Продукт реакции выделялся вакуумной разгонкой. От высокомолекулярных про-

дуктов под вакуумом отгонялся не вошедший в реакцию избыток диалкилдитиофосфорной кислоты или отмывался щелочью. Однако в последнем случае образуются стойкие эмульсии. В отличие от аллилсиланов присоединение к винилтриэтилсилану диметил- и диэтилдитиофосфорных кислот проходило медленно и без разогревания.

Синтезированные 16 представителей кремнийсодержащих смешанных эфиров диалкилдитиофосфорных кислот представлены в табл. 1. Молекулярные рефракции вычислялись по величинам рефракции связи ⁽⁸⁾ и по величине рефракции группы Si — [CH₂CHS₂P(OCH₃)₂],



которая найдена нами равной 53,35 мл/мол.

Для остальных гомологических групп, отличающихся на CH₂, 2(CH₂) и т. д., эта величина увеличивалась, соответственно, на 4,63, 9,26 и т. д. (вычислены по обычным величинам рефракций связи ⁽⁸⁾). Для соединений № 1, 2, 6, 13 и 15 определено содержание кремния или углерода с водородом.

	Найдено	%: С 34,43; Н 7,58; 7,57
№ 1. C ₈ H ₂₁ O ₂ PS ₂ Si	Вычислено	%: С 35,27; Н 7,77
	Найдено	%: Si. 9,17; 8,91
№ 2. C ₁₀ H ₂₅ O ₂ PS ₂ Si	Вычислено	%: Si. 9,33
	Найдено	%: С. 45,96; 46,14; Н 9,07; 9,24
№ 6. C ₁₈ H ₃₁ O ₂ PS ₂ Si	Вычислено	%: С. 45,58 Н 9,12
	Найдено	%: Si. 4,73
№ 13. C ₁₆ H ₃₃ O ₂ P ₃ S ₆ Si	Вычислено	%: Si. 4,9
	Найдено	%: С. 39,74; 39,86; Н 8,25; 8,45
№ 16. C ₁₀ H ₂₅ O ₂ PS ₂ Si	Вычислено	%: С. 39,97 Н 8,39

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30 IX 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН, 522 (1949).
² Н. Н. Мельников, К. Д. Швецова-Шиловская, ДАН, 86, 543 (1952); ЖОХ, 23, 1352 (1953). ³ G. Norman, W. Lesner, T. Mastin, J. Am. Chem. Soc., 74, 161 (1952). ⁴ А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Усп. хим., 22, 377 (1953).
⁵ L. H. Sommer, L. J. Tyler, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 70, 2872 (1948). ⁶ А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, ОХН, 635 (1952).
⁷ T. Mastin, G. Norman, E. Weilmunster, J. Am. Chem. Soc., 67, 1662 (1945). ⁸ E. L. Warrick, *ibid.*, 68, 2456 (1946).