

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

**О ПРИСОЕДИНЕНИИ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ
ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ ДИСИЛАНМЕТАНА
К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ УГЛЕВОДОРОДАМ**

Получение алкилгалоидсиланов путем присоединения галоидсиланов к непредельным углеводородам описано в ряде сообщений (1⁷). О возможности получения алкилгалоиддисиланов реакцией присоединения галоидопродуктов дисилана к непредельным углеводородам в литературе указаний не имеется.

Нами указывалось, что в продуктах реакции хлористого метилена с кремнием имеется ряд водородсодержащих дисиланхлоридов. Одно из выделенных нами соединений соответствует описанному в американском патенте пентахлордисиланметану (8), для которого приводится лишь температура кипения при 10 мм, другое — не описанному ранее тетрахлордисиланметану. Выделенные нами водородсодержащие дисиланхлориды имели следующие характеристики:

Пентахлордисиланметан, т. кип. 163—163,2° / 748 мм.

Найдено %: Cl 71,02; 70,95; H 0,45; 0,45
Cl₅HSi₂CH₂. Вычислено %: Cl 71,40; H 0,41

Тетрахлордисиланметан, т. кип. 151,2—152,5° / 772 мм.

Найдено %: Cl 66,45; 66,56; H 0,94; 0,95
Cl₄H₂Si₂CH₂. Вычислено %: Cl 66,35; H 0,94

Указанные соединения мы выделяли из широкой фракции с т. кип. 70—170°, количество которой в наших опытах составляло 40% от общего выхода кремнийорганических соединений, получаемых при пропускании хлористого метилена над кремнием при температуре 350° в токе азота.

В специально поставленных нами опытах, имевших целью увеличение выхода водородсодержащих соединений кремния, вместо азота мы пропускали медленный ток сухого хлористого водорода. В этом случае выход фракции, содержащей водородистые дисиланхлориды, составлял 52%. Одновременно несколько увеличивался общий выход кремнийорганических соединений. Выделенные нами водородсодержащие дисиланхлориды были применены для дальнейшего синтеза алкилгалоиддисиланов путем присоединения их к непредельным углеводородам.

Непредельные углеводороды (гексен-1 и гептен-1) мы получали пиролизом ацетатов соответствующих спиртов. После перегонки их на колонке эффективностью в 18 теоретических тарелок они имели константы, соответствовавшие литературным данным.

Пентахлордисиланметан и тетрахлордисиланметан мы перегоняли на вакуумной колонке; чистота их проверялась анализом на хлор и гидролизующийся водород (связь Si—H). Определение водорода мы производили в приборе, описанном А. П. Терентьевым и К. Д. Щербаковой (9). В реакционном сосуде взвешивали сухой толуол, в который вводили на-

веску анализируемого вещества. Разложение дисиланхлорида проводили водной или спиртовой щелочью. Выделявшийся во время реакции водород вытеснялся током сухой углекислоты в мерную бюретку, заполненную предварительно 40% едким кали.

Получение гексилпентахлордисиланметана. 100 г (0,4 моля) пентахлордисиланметана, 51 г (0,6 моля) гексена-1 и 9,7 г (0,04 моля) перекиси бензоила помещали в трехгорлую колбу на 250 мл и нагревали с обратным холодильником при слабом кипении жидкости (75—95°) 9 час. и на другой день еще 6 час.

После отгонки исходных продуктов получили 76 г широкой фракции с т. кип. 120—125°/2 мм. Тщательной разгонкой 159 г этой фракции, собранной из трех опытов, выделили 75 г гексилпентахлордисиланметана. Т. кип. 124—124,5°/3 мм, 265°/747 мм.

Найдено %: Cl 52,87; 52,97

$C_6H_{13}Cl_5Si_2CH_2$. Вычислено %: Cl 53,31

Кроме того, мы получили незначительное количество (9,5 г) фракции, близкой по анализу к дигексилтетрахлордисиланметану. Т. кип. 175,5—178°/2 мм.

Найдено %: Cl 38,89; 39,02

$(C_6H_{13})_2Cl_4Si_2CH_2$. Вычислено %: Cl 37,41

Образование дигексилтетрахлордисиланметана указывает на то, что в наших опытах пентахлорид содержал следы нижекипящего тетрахлордисиланметана в связи с трудностью их разделения.

Получение гексилпентабутоксидисиланметана. Из 45 г гексилпентахлордисиланметана и 60 г изобутилового спирта по ранее описанной нами методике⁽¹⁰⁾ получен гексилпентабутоксидисиланметан. Выход 64,2%. Т. кип. 201,7—202°/2 мм; n_D^{20} 0,8976; n_D^{20} 1,4313.

Найдено: MR_D 150,26

$C_6H_{13}(C_4H_9O)_5Si_2CH_2$. Вычислено: MR_D 150,20

Найдено %: C 62,28; 62,29; H 11,80; 11,60

$C_6H_{13}(C_4H_9O)_5Si_2CH_2$. Вычислено %: C 62,22 H 11,63

Мол. вес найдено: 507,6; 510,9

$C_6H_{13}(C_4H_9O)_5Si_2CH_2$. Вычислено: 520,72

Получение гептилпентахлордисиланметана. 74,4 г (0,3 моля) пентахлордисиланметана, 45 г (0,6 моля) гептена-1 и 7,3 г (0,03 моля) перекиси бензоила нагревали на водяной бане, а после растворения перекиси бензоила — на горелке при слабом кипении реакционной смеси (120°) 7 час. После отгонки исходных продуктов получили две фракции: с т. кип. 110—180°/4 мм (47,4 г) и с т. кип. 180—215°/4 мм (19,4 г).

Из первой фракции после разгонки на вакуумной колонке выделили гептилпентахлордисиланметан; т. кип. 136,3—137°/3 мм, 280,5°/753 мм.

Найдено %: Cl 50,04; 50,12

$C_7H_{15}Cl_5Si_2CH_2$. Вычислено %: Cl 51,45

Из второй фракции выделили 8 г вещества с т. кип. 186—188°/2 мм, близкого по анализу к дигептилтетрахлордисиланметану.

Найдено %: Cl 36,88; 36,90

$(C_7H_{15})_2Cl_4Si_2CH_2$. Вычислено %: Cl 34,63

Ввиду того что этого вещества имелось незначительное количество, дальнейшую очистку его мы не производили. Образование дигептилдисиланметана объясняется примесью к пентахлордисиланметану тетра-хлорида.

Получение гексилтетрахлордисиланметана и дигексилтетрахлордисиланметана. 53,3 г (0,25 моля) тетра-хлордисиланметана, 46 г (0,55 моля) гексена-1 и 6 г (0,025 моля) перекиси бензоила нагревали на водяной бане (при 82—83°) 12 час. и на другой день еще 6 час. После отгонки исходных продуктов выделили 43,4 г фракции с т. кип. 118—202°/2 мм, которую затем разделили на две. Из первой фракции, т. кип. 107—130°/1,5 мм (22,5 г), после перегонки на вакуумной колонке выделили гексилтетрахлордисиланметан; т. кип. 113,5—114°/2 мм.

Найдено %: Cl 47,44; 47,44;
H 0,37; 0,36

$C_6H_{13}Cl_4HSi_2CH_2$. Вычислено %: Cl 47,58;
H 0,34

Из второй фракции выделили 7,6 г вещества с т. кип. 169—171°/1,5 мм, близкого по анализу к дигексилтетрахлордисиланметану.

Найдено %: Cl 36,04; 35,97
(C_6H_{13})₂Cl₄Si₂CH₂.

Вычислено %: Cl 37,17

Сравнение выходов гексилтетрахлордисиланметана и дигексилтетрахлордисиланметана в нашем опыте позволяет сделать заключение о том, что получающийся в первой ста-

Таблица I

Производные дисиланметана

Соединение	Формула	Т. кип. в ° и давление в мм рт. ст.	Cl, %		H, %		C		Выход, %
			выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	
Пентахлордисиланметан	$Cl_5HSi_2CH_2$	163—163,2/748,5	71,40	71,02 70,95	0,41	0,45 0,45	—	—	—
Тетрахлордисиланметан	$Cl_4H_2Si_2CH_2$	151,2—152,5/772,1	66,35	66,45 66,56	0,94	0,94 0,95	—	—	—
Гексилпентахлордисиланметан	$C_6H_{13}Cl_5Si_2CH_2$	124—124,5/3,265/746,8	53,31	52,87 52,97	—	—	—	—	56,7
Гексилпентабутоксидисиланметан	$C_6H_{13}(C_4H_9O)_5Si_2CH_2$	201,7—202,2	—	—	11,63	11,80 11,60	62,22	62,28 62,29	64,2
Гексилтетрахлордисиланметан	$C_6H_{13}Cl_4HSi_2CH_2$	113,5—114/2	47,58	47,44 47,44	0,34	0,37 0,36	—	—	54,9
Дигексилтетрахлордисиланметан	(C_6H_{13}) ₂ Cl ₄ Si ₂ CH ₂	169—171/1,5	37,11	36,04 35,97	—	—	—	—	—
Гептилпентахлордисиланметан	$C_7H_{15}Cl_5Si_2CH_2$	136,5—136,8/3,280,5/752,8	51,15	50,04 50,12	—	—	—	—	—
Дигептилтетрахлордисиланметан	(C_7H_{15}) ₂ Cl ₄ Si ₂ CH ₂	186—188/2	34,63	36,90 36,88	—	—	—	—	64,7

дии гексилтетрахлордисиланметан присоединяется затем ко второй молекуле непредельного углеводорода значительно труднее. Это наше наблюдение хорошо согласуется с имеющимися в литературе указаниями (1) относительно меньшей реакционной способности алкилгаллоидсиланов (RHSiCl_2 , RHSiCl) по сравнению с галоидсиланами (SiHCl_3).

Все полученные нами алкилгаллоидпроизводные дисиланметана представляют собою бесцветные дымящие жидкости; гексилпентабутоксидисиланметан — бесцветная маслянистая жидкость.

В табл. 1 приводится характеристика полученных нами производных дисиланметана.

Поступило
14 IX 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. H. Sommer, E. W. Pietrusza, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **69**, 188 (1947). ² A. J. Barry, L. de Pree, *ibid.*, **69**, 2916 (1947).
³ E. W. Pietrusza, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, *ibid.*, **70**, 484 (1948).
⁴ C. A. Burkhard, R. H. Kriebel, *ibid.*, **69**, 2687 (1947). ⁵ C. A. Burkhard, *ibid.*, **72**, 1402 (1950). ⁶ C. L. Agre, *ibid.*, **71**, 300 (1949). ⁷ А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, О. П. Соловова, ДАН, **86**, № 5, 965 (1952). ⁸ W. J. Ratnode, R. W. Shiessler, Chem. Abstr., **39**, 4889⁹ (1945); ам. патент 2381000.
⁹ А. П. Терентьев, К. Д. Шербакова, ЖОХ, **10**, в. 23—24, 2041 (1940).
¹⁰ А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, В. И. Зеткин, ДАН, **83**, № 3 (1952).