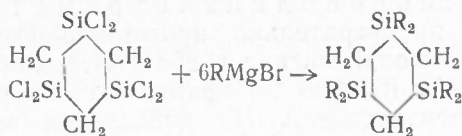


Н. С. НАМЕТКИН, академик А. В. ТОПЧИЕВ и В. И. ЗЕТКИН

СИНТЕЗ ГЕКСАЛКИЛПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОТРИМЕТИЛЕНТРИСИЛАНА

В предыдущих сообщениях (^{1, 2}) нами были описаны реакции хлористого метилена с кремнием, а также дихлорэтана с кремнием. Из продуктов реакции хлористого метилена с кремнием в присутствии восстановленной меди нами выделен наряду с галоидопроизводными дисиланметана (гексахлордисиланметаном, пентахлордисиланметаном, тетрахлордисиланметаном (^{1, 3})) циклический продукт, который представлял собою 1,1,3,3,5,5-гексахлорциклотриметилентрисилан. Данные о получении 1,1,3,3,5,5-гексахлорциклотриметилентрисилана приводятся в американском патенте (⁴). А. Д. Петров и В. А. Пономаренко (⁵) провели восстановление циклического хлорида гидридом лития.

Чтобы разработать способы синтеза и исследовать свойства циклических кремнийуглеводородов, содержащих атомы кремния в цикле, мы решили изучить реакции взаимодействия магнийорганических соединений с 1,1,3,3,5,5-гексахлорциклотриметилентрисиланом. В настоящем сообщении нами описывается получение 1,1,3,3,5,5-гексаметил-, гексаэтил-, гексапропил- и гексабутилциклотриметилентрисилана, полученных по следующей общей схеме:



Экспериментальная часть

1,1,3,3,5,5-гексахлорциклотриметилентрисилан $[\text{CH}_2\text{SiCl}_2]_3$ был выкристаллизован нами при охлаждении фракции с т. кип. 130—140° при 10 мм, выделенной из реакционной массы, полученной при пропускании хлористого метилена над кремнием в присутствии порошкообразной восстановленной меди при температуре 300°. 1,1,3,3,5,5-гексахлорциклотриметилентрисилан, перекристаллизованный из бензола, представлял собой бесцветные игольчатые кристаллы с т. пл. 85° и т. кип. 133—134°/10 мм.

Получение гексалкилпроизводных циклотриметилентрисилана. В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, готовили соответствующее магнийорганическое соединение, к которому из капельной воронки прибавляли эфирный раствор 1,1,3,3,5,5-гексахлорциклотриметилентрисилана. По добавлении всего раствора гексахло-

рида реакционную смесь нагревали с обратным холодильником при интенсивном перемешивании. Затем эфир отгоняли, а оставшуюся в колбе серую, полутвердую массу прогревали на масляной бане при 110—180° в течение нескольких часов. Реакционную массу после охлаждения разлагали 5% соляной кислотой и гексаксилпроизводное экстрагировали эфиром. Эфирный раствор промывали до нейтральной реакции, сушили хлористым кальцием и подвергали разгонке.

1,1,3,3,5,5-гексаметилциклотриметилентрисилан $[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_3$. К предварительно приготовленному магнийдометилу из 51 г (2,1 моля) магния и 300 г (2,1 моля) иодистого метила добавляли 60 г (0,18 моля) эфирного раствора 1,1,3,3,5,5-гексахлорциклотриметилентрисилана. По добавлении всего гексахлорида реакционную массу нагревали 40 мин., отгоняли от нее эфир, остаток прогревали на масляной бане 3 часа при 110—120° и экстрагировали эфиром 1,1,3,3,5,5-гексаметилциклотриметилентрисилан. Выход 28,5 г (73,8%), т. кип. 1,1,3,3,5,5-гексаметилциклотриметилентрисилана 96—97° при 26 мм.

Найдено %: С 49,87; 50,02; Н 11,23; 11,23
 $[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_3$. Вычислено %: С 50,00 Н 11,11
 Молекулярный вес: найдено 223,4; 222,8; вычислено 216

1,1,3,3,5,5-гексаэтилциклотриметилентрисилан $[\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$. К предварительно приготовленному магнийдометилу из 45 г (1,9 моля) магния и 200 г (1,8 моля) бромистого этила добавляли 60 г (0,18 моля) эфирного раствора 1,1,3,3,5,5-гексахлорциклотриметилентрисилана. По добавлении всего гексахлорида реакционную массу нагревали 1 час, отгоняли от нее эфир, остаток прогревали на масляной бане 2 часа при 110—150° и экстрагировали эфиром 1,1,3,3,5,5-гексаэтилциклотриметилентрисилан. Выход 30 г (56%), т. кип. 1,1,3,3,5,5-гексаэтилциклотриметилентрисилана 136—138° при 1 мм.

Найдено %: С 59,55; 59,77; Н 12,12; 12,10
 $[\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$. Вычислено %: С 60,00; Н 12,00
 Молекулярный вес: найдено 305,2; 302,9; вычислено 300

1,1,3,3,5,5-гексапропилциклотриметилентрисилан $[\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7)_2]_3$. К предварительно приготовленному магнийдометилу из 43 г (1,8 моля) магния и 253 г (1,8 моля) бромистого пропила добавляли 60 г (0,18 моля) эфирного раствора 1,1,3,3,5,5-гексахлорциклотриметилентрисилана. По добавлении всего гексахлорида реакционную массу нагревали 2,5 часа, отгоняли от нее эфир, остаток прогревали на масляной бане 3 часа при 130—160° и экстрагировали эфиром 1,1,3,3,5,5-гексапропилциклотриметилентрисилан. Выход 34 г (59,8%), т. кип. 1,1,3,3,5,5-гексапропилциклотриметилентрисилана 165—166° при 1 мм.

Найдено %: С 65,48; 65,56; Н 12,52; 12,62
 $[\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7)_2]_3$. Вычислено %: С 65,63; Н 12,50
 Молекулярный вес: найдено 372,8; 383,8; вычислено 384

1,1,3,3,5,5-гексабутилциклотриметилентрисилан $[\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]_3$. К предварительно приготовленному магнийдометилу из 48 г (2 моля) магния и 270 г (2 моля) бромистого бутила добавляли 35 г (0,1 моля) эфирного раствора 1,1,3,3,5,5-гексахлорциклотриметилентрисилана. По добавлении всего гексахлорида реакционную массу нагревали 3 часа, отгоняли от нее эфир, остаток прогревали на масляной бане 3 часа при 140—180° и экстрагировали эфиром 1,1,3,3,5,5-гексабутилциклотриметилентрисилан. Выход 31 г (65,5%).

Т. кип. 1,1,3,3,5,5-гексабутилциклотриметилентрисилана 203—204° при 3 мм.

Найдено %: С 69,16; 69,23; Н 12,98; 12,87

$[\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]_3$. Вычислено %: С 69,30; Н 12,82

Молекулярный вес: найдено 469,2; 464,8; вычислено 468

Все полученные соединения представляют собой бесцветные маслянистые жидкости без запаха.

Поступило
31 X 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, В. И. Зеткин, ДАН, 83, № 3 (1952).
² А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, А. А. Щербакова, ДАН, 86, № 3 (1952).
³ Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, О. П. Соловова, ДАН, 93, № 2 (1953).
⁴ С. А. 4888, 1945; ам. пат. 2381002. ⁵ А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, ДАН, 90, № 3 (1953).