

Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ и Г. И. НИКИШИН

### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ИЗОКРОТИЛСИЛАНОВ, ИЗОПРОПЕНИЛСИЛАНА И МЕТИЛСИЛИКОНЕОПЕНТИЛАЦЕТИЛЕНА

Вслед за синтезом (<sup>1-3</sup>) алкенилсиланов с первично-вторичной кратной связью в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях к кремнию нами недавно был осуществлен синтез алкенилсиланов с третичной кратной связью в  $\beta$ -положении — метилсиланов (<sup>4</sup>), получавшихся с выходом в 40% методом магнийорганического синтеза. В настоящем исследовании мы поставили своей задачей синтез аналогичных алкенилсиланов с третичной кратной связью в  $\alpha$ -положении: изокротилсиланов и изопропенилсилана.

Как было показано В. П. Крестинским (<sup>5</sup>), изокротилбромид образует комплекс с магнием с ничтожным выходом, причем этот комплекс не конденсируется с  $RX$  и даже с альдегидами дает спирты с выходами, не превышающими 14—15%. Между тем  $Li$ -изокротил ( $LiCH_2=C(CH_3)_2$ ), как это недавно было показано Брауде (<sup>6</sup>), дает

$$\begin{array}{c} | \\ CH_3 \\ | \\ (CH_3)_3SiCH_2 - C - Br \end{array}$$
 с альдегидами спирты уже с выходами 33—48%. Мы решили поэтому для синтеза изокротилсиланов конденсацией с  $(CH_3)_3SiCl$ ,  $(CH_3)_2SiCl_2$ ,  $(CH_3)SiCl_3$  и  $SiCl_4$  взять  $Li$ -изокротил. Свойства полученных с выходом 40% моно-, ди-, три-изокротилсиланов представлены в табл. 1.

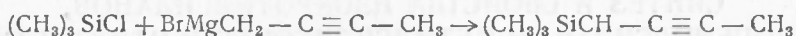
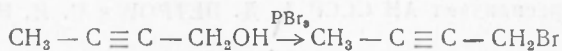
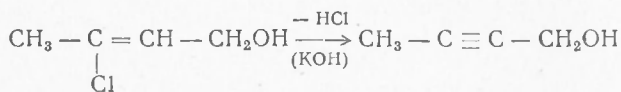
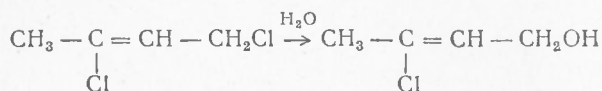
Интересно отметить, что тетраизокротилсилан оказался твердым продуктом с т. пл. 54,5°. Установлено, что, в отличие от триэтилвинилсилана, присоединяющего  $HBr$  вопреки правилу Марковникова (<sup>8</sup>), триметилизокротилсилан (или  $\beta\beta$ -диметилвинилтриметилсилан) присоединяет его по правилу, причем образующийся третичный  $\beta$ -бромид

$$\begin{array}{c} | \\ CH_3 \\ | \\ (CH_3)_3SiCH_2 - C - Br \\ | \\ CH_3 \end{array}$$
 при попытке провести его перегонку претерпе-

вает  $\beta$ -распад.

Успешные результаты синтеза изокротилсиланов побудили нас провести по этой же схеме синтез еще не описанного в литературе изопропенилтриметилсилана. Образование этого силана подтвердило возможность синтеза по схеме Вюрца даже однозамещенных винилсиланов. Эта конденсация, не осуществимая при замене  $R_3SiCl$  на  $R_3C \cdot Cl$  обусловлена тем, что  $HX$  не отщепляется от триалкилгалогидсиланов. Таким образом в синтезе кремнеуглеводородов, который в отличие от синтеза углеводородов проходит не только с галогенидами с кратной связью в  $\beta$ -положении, но и с галогенидами с кратной связью в  $\alpha$ -положении мы располагаем более широкими возможно-

стями. С целью изучения изомеризации двузамещенных кремнеацетиленовых углеводородов с первичными заместителями был синтезирован метилсиликонеопентилацетилен (триметилбутинил-2-силан) по нижеследующим реакциям:



Триметилизокротилсилан. К 10,5 г (1,5 г-мол.) мелко нарезанного металлического лития в 450 см<sup>3</sup> эфира в течение 3,5 час. добавлялось 120 г (0,88 г-мол.) изокротилбромида. Затем по каплям было добавлено 54 г (0,5 г-мол.) триметилхлорсилана. Реакция протекала очень бурно. После стояния в течение ночи осадок в продукте реакции был отфильтрован и эфир отогнан. Разгонкой на колонке было выделено 26 г триметилизокротилсилана. Бромистый водород присоединялся к этому последнему весьма энергично и при -70°, в отличие от (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiCH=CH<sub>2</sub>, с трудом присоединяющего HBr даже при комнатной температуре (8). При попытке перегнать этот бромид на водяной бане он претерпел распад, была выделена фракция, выкипавшая в пределах 76—82° и представлявшая по данным анализа (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiBr с подмесью (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si—O—Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. В аналогичных с вышеописанными условиях были получены и все остальные изокротилсиланы. В спектре комбинационного рассеяния света триметилизокротилсилана частота C=C-связи 1620 см<sup>-1</sup>, т. е. несколько выше, чем в (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiCH=CH<sub>2</sub> (1591 см<sup>-1</sup>) (7), что вполне закономерно.

При повторении синтеза триметилизокротилсилана было найдено, что при избытке Li (2 г-мол.) и изокротилбромида (1,35 г-мол.) выход силана повышается до 64 %.

Тетраизокротилсилан. Схема синтеза оставалась той же, что описано выше. При фракционировке продукта реакции, который в основном перегонялся в вакууме 11 мм при 128°, в холодильнике и приемнике выпали кристаллы. После перекристаллизации из этилового спирта они плавилась при 54,5°. Молекулярный вес найдено 240, вычислено 248,4.

Триметилизопропенилсилан. К 2,5 г Li (0,36 г-мол.) в 300 см<sup>3</sup> эфира по каплям было прибавлено 41,9 г (0,34 г-мол.) изопропилбромида со скоростью, обеспечивавшей умеренное кипение эфира. Далее по каплям было прилито 30 г (0,27 г-мол.) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl. Реакция протекала бурно, выпадал осадок LiCl. После прибавления реактивов реакционная смесь кипятилась 0,5 часа и была оставлена на ночь. Эфирный слой был отделен от осадка и эфир отогнан. При перегонке на колонке было выделено 10,1 г триметилизопропенилсилана с т. кип. 81,6—83°, свойства которого представлены в табл. 1:

1-Бромбутин-2. Бутин-2-ол-1 был получен в условиях, описанных Г. М. Мкрян (9). Бромид из этого спирта получался по методике Неймана—Вотиз (10). К раствору 107 г (1,57 г-мол.) бутин-2-ол-1 и 7 см<sup>3</sup> пиридина в 700 см<sup>3</sup> эфира по каплям так, чтобы эфир медленно кипел, было добавлено 148 г (0,55 г-мол.) PBr<sub>3</sub>. Прибавление трехбромистого фосфора сопровождалось образованием белого, сначала рых-

Таблица 1

Кремнеуглеводород	Т. кип. в °	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	MRD		Найдено, %	Вычислено, %	Выход в %
				найд.	выч.			
$\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{SiCH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	111,5—112	0,7418	1,4250	44,20	43,70	C 65,46; 65,49 H 12,70; 12,09 Si 21,10; 21,07	C 65,54 H 12,57 Si 21,9	40
$\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3)_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	172,5	0,7956	1,4590	57,83	57,12	C 70,70 H 11,94 Si 16,89	C 71,37 H 11,90 Si 16,67	43
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3)_3 \\   \\ \text{CH}_3$	224,5—222,5	0,8262	1,4820	71,90	70,54	C 74,80 H 11,66	C 75,02 H 11,01	37,2
$\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_3\text{SiC}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	82,8—83	0,7186	1,4070	39,13	39,07	C 63,64 H 12,52 Si 24,0	C 63,16 H 12,35 Si 24,5	32
$\text{(CH}_3\text{)}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	123,8—124,2	0,7975	1,4312	44,65	42,56	C 66,55 H 11,13 Si 22,23	C 66,59 H 11,17 Si 22,22	40
$\text{Si}(\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3)_4 \\   \\ \text{CH}_3$	Т. пл. 54,5					C 77,28 H 11,14 Si 11,84	C 77,34 H 11,86 Si 11,29	

лого, а затем плотного осадка. После прибавления всего  $PBr_3$  смесь кипятилась 2,5 часа, после чего была вылита на лед. По отгонке эфира фракционировкой в вакууме было выделено 120 г 1-бромбутина-2 (выход 60%). Т. кип.  $68^\circ$  при 78 мм;  $d_4^{20}$  1,4828;  $n_D^{20}$  1,5083;  $MR_D$  26,75;  $MR_D$  вычислено 26,72.

Триметилбутинил-2-силан. К 56 г (2,3 г-мол.) магнезия в 1,5 л эфира в течение 9 час. приливалась смесь из 101 г (0,76 г-мол.) 1-бромбутина-2 и 65 г (0,6 г-мол.) триметилхлорсилана. Реакция началась после добавления кристаллика иода и нескольких грамм  $C_2H_5Br$ . После стояния в течение ночи продукт реакции кипятился 5 час., затем был разложен водой и эфир отогнан. Свойства триметилбутинил-2-силана, выделенного разгонкой на колонке, представлены в табл. 1.

Был снят спектр комбинационного рассеяния света с триметилбутинил-2-силана. Вследствие зеленоватой окраски возбуждение спектра велось зеленой линией ртути 5461 Å. Было получено несколько слабых частот в области  $2100\text{ см}^{-1}$ , которые отвечают, очевидно, связи  $C\equiv C$ . Не исключена вероятность того, что к триметилбутинил-2-силану примешаны изомерные алленовые кремнеуглероды; на это указывают работы Вотиз (<sup>11</sup>), проведенные с аналогичными Mg-галоид-алкинилами\*.

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

Поступило  
31 X 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Н. Ушаков, А. М. Итенберг, ЖОХ, 7, 2495 (1937). <sup>2</sup> L. H. Sommer, L. J. Tyler, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 70, 2872 (1948).  
<sup>3</sup> А. Д. Петров, Л. Л. Шуковская, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 564 (1952); А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, ДАН, 80, № 5, 761 (1951); Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 625 (1952). <sup>4</sup> А. Д. Петров, Г. И. Никишин, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 1128 (1952). <sup>5</sup> В. П. Крестинский, ЖРФХО, 52, 63, 75, 85 (1920).  
<sup>6</sup> E. Braude, C. Timmons, J. Chem. Soc., 2000 (1950). <sup>7</sup> Ю. П. Егоров, П. А. Бажулин, ДАН, 88, № 4, 647 (1953). <sup>8</sup> А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, ДАН, 80, № 5, 761 (1951). <sup>9</sup> Г. М. Мкрян, Изв. АН Арм. ССР, № 4, 79 (1947). <sup>10</sup> M. S. Newman, J. H. Wotiz, J. Am. Chem. Soc., 71, 1292 (1949).  
<sup>11</sup> J. H. Wotiz, *ibid.*, 72, 1639 (1950).

\* Спектры комбинационного рассеяния света были сняты Ю. П. Егоровым.