

Н. С. НАМЕТКИН, академик А. В. ТОПЧИЕВ и Л. И. КАРТАШЕВА

ДЕЙСТВИЕ ПРОПИЛМАГНИЙБРОМИДА НА ЧЕТЫРЕХБРОМИСТЫЙ КРЕМНИЙ

Получение алкилхлорсиланов действием магнийорганических соединений на четыреххлористый кремний подробно описано в литературе рядом авторов. О возможности получения алкилбромсиланов из четырехбромистого кремния и соответствующих магнийорганических соединений в литературе имеются противоречивые суждения.

Шумб и Зиффер⁽¹⁾ описали получение тетрафенилсилана действием фенилмагнийбромида на четырехбромистый кремний; Уилкинс, Браун и Стивенс⁽²⁾, действуя метилмагнийбромидом на четырехбромистый кремний, не смогли получить метилбромсиланов даже при 160° и на основании этого сделали заключение, что четырехбромистый кремний не взаимодействует с алкилмагнийбромидами. Однако Андерсен⁽³⁾ описал получение метилтрибромсилана.

Нами показано, что алкилбромсиланы могут быть получены с хорошими выходами при взаимодействии алкилмагнийбромидов с четырехбромистым кремнием, причем все четыре атома брома в четырехбромистом кремнии могут быть заменены на алкильные радикалы.

В настоящей работе описывается получение пропилбромсиланов. При взаимодействии четырехбромистого кремния с эфирным раствором пропилмагнийбромида при 30—35° и соотношении исходных продуктов 1:3 мы получили в качестве основных продуктов реакции дипропилдибромсилан, трипропилбромсилан и тетрапропилсилан.

Когда мы закончили настоящее исследование, а также получили при помощи магнийорганических соединений ряд других алкилбромсиланов, была опубликована работа⁽⁴⁾, в которой авторы описали получение метилтрибромсилана, диметилдибромсилана, этилтрибромсилана и толилтрибромсилана действием соответствующих магнийорганических соединений на четырехбромистый кремний.

Экспериментальная часть

Опыты проводили в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, капельной воронкой и мешалкой. В колбу загружали 114 г (4,5 моля) магния и небольшое количество серного эфира. Из капельной воронки медленно при перемешивании и температуре 30—35° прибавляли смесь 555 г (4,5 моля) бромистого пропила с эфиром (1:1), а затем смесь 522 г (1,5 моля) четырехбромистого кремния с эфиром (1:1). По добавлении всего четырехбромистого кремния реакционную массу нагревали на водяной бане 3 часа; затем эфир отгоняли, а из оставшейся серой полутвердой массы экстрагировали толуолом, при нагревании с обратным холодильником на кипящей водяной бане, кремнийорганические соединения. Толуольный раствор продуктов реакции отфильтровывали под сухим азотом и подвергали разгонке. После отгонки толуола получили 260 г продуктов реакции, которые разогнали на следующие фракции (см. табл. 1).

I фракция (т. кип. 170—198°) представляла собой смесь дипропилдибромсилана с пропилтрибромсиланом.

Найдено %: Br 61,05; 61,35
 $(C_3H_7)_2SiBr_2$. Вычислено %: Br 58,39
 $C_3H_7SiBr_3$. Вычислено %: Br 77,17

II фракция (т. кип. 198—205°) представляла собой технический дипропилдибромсилан. При разгонке на вакуумной колонке из этой фракции нами выделен не описанный в литературе дипропилдибромсилан. Т. кип. дипропилдибромсилана 203—204°/746 мм.

Таблица 1

Фракция	Т. кип. в °	Выход в г
I	170—198	18,5
II	198—205	98
III	205—208	15
IV	208—216	103,5
V	Остаток	10,5

Найдено %: Br 58,17; 58,00
 $(C_3H_7)_2SiBr_2$. Вычислено %: Br 58,38

IV фракция (т. кип. 208—216°) представляла собой смесь трипропилбромсилана, тетрапропилсилана и незначительного количества дипропилдибромсилана.

Разделить фракционировкой трипропилбромсилан и тетрапропилсилан, в связи с близостью их температур кипения, нам не удалось. Для выделения тетрапропилсилана мы провели гидролиз 90 г фракции с т. кип. 208—216°. При разгонке продуктов гидролиза получили следующие фракции (см. табл. 2).

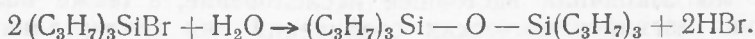
I фракция (т. кип. 213—215°) представляла собой тетрапропилсилан. Т. кип. полученного нами тетрапропилсилана 213—214°/742 мм; d_4^{20} 0,7870; n_D^{20} 1,4378. Найдено MR_D 66,70. $(C_3H_7)_4Si$. Вычислено MR_D 67,32.

Найдено %: C 72,02; 71,95; H 13,96; 14,00
 $(C_3H_7)_4Si$. Вычислено %: C 71,98; H 13,98

Таблица 2

Фракция	Т. кип. в °	Выход в г
I	213—215	41
II	278—280	18,3
III	155—200/2мм	4,8

II фракция (т. кип. 278—280°) представляла собой гексапропилдисилоксан, образовавшийся при гидролизе трипропилбромсилана:

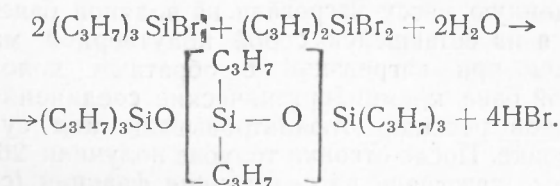


Т. кип. полученного нами гексапропилдисилоксана 278—280°/741 мм; 134—135°/2 мм; d_4^{20} 0,8381; n_D^{20} 1,4412. Найдено MR_D 104,02. $(C_3H_7)_3SiOSi(C_3H_7)_3$. Вычислено MR_D 104,48.

Найдено %: C 65,55; 65,58; H 12,88; 12,78
 $(C_3H_7)_3SiOSi(C_3H_7)_3$. Вычислено %: C 65,45; H 12,75

Хотя гексапропилдисилоксан в литературе и описан (?), однако температура кипения для него приводится в интервале 10° (280—290°).

III фракция (т. кип. 155—200°/2 мм) представляла собой линейный пропилполисилоксан, образовавшийся при гидролизе трипропилбромсилана с примесью дипропилдибромсилана.



Полученное вещество имело: d_4^{20} 0,8680; n_D^{20} 1,4418. Найдено MR_D 140,17. $(C_3H_7)_8Si_3O_2$. Вычислено MR_D 141,64

Найдено %: С 62,05; 62,10; Н 12,44; 12,46
 $[(C_3H_7)_8Si_3O_2]$ Вычислено %: С 62,61; Н 12,18

Трипропилбромсилан мы получили при действии трехбромистого фосфора на гексапропилдисилоксан. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой,

Таблица 3

Соединение	Формула	Т. кип. в ° и давл. в мм рт. ст.	Т. кип. в ° и давл. в мм рт. ст. по лит. данным
Пропилтрибромсилан *	$C_3H_7SiBr_3$	178—180/754	183/756 (°)
Дипропилдибромсилан	$(C_3H_7)_2SiBr_2$	203—204/746	—
Трипропилбромсилан	$(C_3H_7)_3SiBr$	212—213/748	213/760 (°)
Тетрапропилсилан	$(C_3H_7)_4Si$	213—214/742	213—214/760 (°)
Гексапропилдисилоксан	$(C_3H_7)_6Si_2O_2$	278—280/741	280—290/760 (°)
		134—135/2	
Пропилполисилоксан	$(C_3H_7)_8Si_3O_2$	155—200/2	—

* Пропилтрибромсилан мы выделили из реакционной смеси, полученной при пропускании бромистого пропила над кремнием в присутствии меди при 300°.

загружали 14,5 г (0,044 моля) гексапропилдисилоксана. Из капельной воронки при перемешивании прибавляли 23,82 г (0,088 моля) трехбромистого фосфора в течение 1½ час. Затем реакционную смесь нагревали до кипения 45 мин. и по охлаждении разгоняли. Получили 11,6 г (выход 55,69%) трипропилбромсилана. Т. кип. полученного нами трипропилбромсилана 212—213°/748 мм.

Найдено %: Br 33,87; 33,78
 $(C_3H_7)_3SiBr$. Вычислено %: Br 33,75

В табл. 3 приводятся температуры кипения описываемых нами соединений.

Поступило
30 IX 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. C. Schumb, S. M. Saffer, J. Am. Chem. Soc., **61**, 363 (1939).
- ² C. J. Wilkins, N. P. H. Brown, A. D. Stevens, J. Chem. Soc., 163 (1950).
- ³ H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5804 (1951). ⁴ P. A. Meluskei, E. L. Reilly, *ibid.*, **75**, 1583 (1953). ⁵ C. Pape, Ber., **14**, 1874 (1881).
- ⁶ S. Sugden, H. Wilkins, J. Chem. Soc., 126 (1931). ⁷ C. Pape, Ann., **222**, 355 (1884). ⁸ A. J. Barry, Z. Dc. Pree, J. W. Gilkey, D. E. Hook, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2916 (1947).