

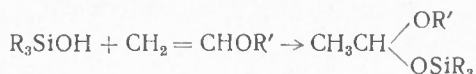
М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, член-корреспондент АН СССР К. А. АНДРИАНОВ,
И. А. ШИХИЕВ и Д. А. КОЧКИН

**ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ПРЕВРАЩЕНИЙ
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ**

СИНТЕЗ МЕТИЛ-, ЭТИЛ- И ИЗОПРОПИЛ-ТРИЭТИЛСИЛАНАЦЕТАЛЕЙ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 22 IX 1953)

Как установлено нашими исследованиями, взаимодействие триалкилсиланолов, в частности триэтилсиланола, с простыми виниловыми эфирами протекает аналогично соответствующей реакции присоединения спиртов (1) с образованием смешанных ацеталей следующего строения:

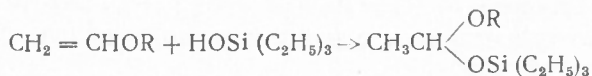


где R и R' — соответствующие алкил или арил.

Однако указанное исследование не говорит о полной аналогии триалкилсиланолов с третичными спиртами в силу своеобразных свойств гидроксильной и алкильных групп триалкилсиланолов, т. е. химического строения молекулы в целом.

Настоящая работа является продолжением наших исследований в области синтеза кремнийорганических ацеталей.

При взаимодействии винилметилового, винилэтилового, винилизопропилового эфиров с триэтилсиланолом в присутствии следов 30% соляной кислоты по ранее описанной методике (1) были получены: метил-, этил-, изопропил-триэтилсиланацетали следующего строения:



где R = CH₃ (I); C₂H₅ (II); изо-C₃H₇ (III).

Впервые полученные представители гомологического ряда кремнийорганических ацеталей являются прозрачными жидкостями, растворимыми в органических растворителях. В воде указанные ацетали не растворимы.

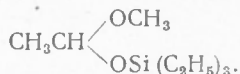
Экспериментальная часть

При синтезе кремнийорганических ацеталей были использованы следующие исходные продукты:

1. Триэтилсиланол: т. кип. 154° (760 мм); 74—75° (25 мм); n_D^{20} 1,4332;
 d_4^{20} 0,8645.

2. Винилметилловый эфир: т. кип. $5,5^{\circ}$ (760 мм); n_D^0 1,3730; d_4^0 0,7725;
3. Винилэтиловый эфир: т. кип. $36,0^{\circ}$; n_D^{20} 1,3776; d_4^{20} 0,7730.
4. Винилизопропиловый эфир: т. кип. $55,0^{\circ}$; n_D^{20} 1,3860; d_4^{20} 0,7518.

Синтез метилтриэтилсиланацетата (I)



33 г (0,25 г-моля) триэтилсиланола, 19 г (0,33 г-моля) винилметилового эфира и 0,02 мл 30% соляной кислоты помещались в ампулу, охлажденную до -12° . Запаянная ампула нагревалась в термостате при температуре 65° в течение 6,5 час. После этого ампула вскрывалась, реакционная смесь обрабатывалась поташом и подвергалась фракционной перегонке.

При разгонке была выделена основная фракция с т. кип. $76-77,5^{\circ}$ (16—17 мм), которая фракционировалась повторно.

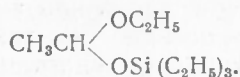
При вторичной перегонке было получено 28,0 г продукта, который имел следующие константы: т. кип. $74-75^{\circ}$ (15 мм); n_D^{20} 1,4225; d_4^{20} 0,8726.

MR_D найдено 55,39
 $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{SiO}_2$. MR_D вычислено 55,96

Найдено %: С 57,22; Si 15,08; Н 11,76; 11,92
 $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{SiO}_2$. Вычислено %: С 56,84; Si 14,76; Н 11,58

Из полученных данных следует, что вещество с т. кип. $74-75^{\circ}$ (15 мм) является метилтриэтилсиланацетатом. Выход метилтриэтилсиланацетата составляет 58,9% от теоретического, считая на взятый триэтилсиланол.

Синтез этилтриэтилсиланацетата (II)



Взято 33 г (0,25 г-моля) триэтилсиланола и 36 г (0,5 г-моля) винилэтилового эфира. При постоянном перемешивании к смеси добавлялось 0,02 мл 30% соляной кислоты. При этом температура реакционной смеси повысилась до 38° . Реакционная смесь нагревалась с обратным холодильником в течение 1 часа до 50° , после чего была оставлена на ночь. После этого смесь сушилась поташом и подвергалась перегонке в колбе Фаворского.

В итоге фракционирования реакционной смеси выделена основная фракция с т. кип. $76-78^{\circ}$ (15—16 мм) 38,0 г; n_D^{20} 1,4250. Кроме того, в ловушке было собрано 15,6 г винилэтилового эфира.

После повторной перегонки указанной фракции получено 23 г продукта, который обладал следующими константами: т. кип. $78-79^{\circ}$ (15—16 мм); d_4^{20} 0,8682; n_D^{20} 1,4232.

MR_D найдено 59,86
 $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{SiO}_2$. MR_D вычислено 60,59

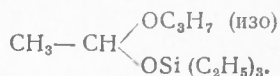
Найдено %: С 58,78; Si 15,49; Н 11,94; 11,69
 $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{SiO}_2$. Вычислено %: С 58,82; Si 13,23; Н 11,76

При определении содержания этоксильных групп в полученном веществе

Найдено %: OC_2H_5 21,7; 21,8
 $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{SiO}_2$. Вычислено %: OC_2H_5 22,05

Повышенное содержание кремния в продукте можно объяснить наличием следов гексаэтилдисилоксана, которые не удалось отделить несмотря на многократные перегонки. Полученные данные соответствуют этилтриэтилсиланацеталю, выход которого составляет 45,1% теоретического, считая на взятый триэтилсиланол.

Синтез изопропилтриэтилсиланацетала (III)



В ампулу помещалось 33 г (0,25 г-моля) триэтилсиланола и 43 г (0,5 г-моля) винилизопропилового эфира. К смеси добавлялось 0,02 мл 30% соляной кислоты. Температура реакционной смеси постепенно поднялась до 40°. Запаянная ампула нагревалась в термостате при температуре 65° в течение 8,5 час.

На следующий день ампула вскрывалась, содержимое сушилось поташом и подвергалось перегонке. Летучие продукты собирались в ловушке, охлаждаемой до -8° . При этом были выделены следующие фракции: I фракция, т. кип. до 85° (17—18 мм) 4,2 г, n_D^{20} 1,4245; II фракция, т. кип. 85—88° (17—18 мм) 25,5 г, n_D^{20} 1,4238; остаток 1,2 г.

В ловушке было собрано 20,4 г винилизопропилового эфира.

Вторая фракция после повторной перегонки имела следующие константы: т. кип. 87—89° (17 мм); d_4^{20} 0,8561; n_D^{20} 1,4238.

MR_D найдено 65,00
 $C_{11}H_{26}SiO_2$. MR_D вычислено 65,22

Найдено %: C 60,68; 60,71; 60,56; Si 11,80; 12,00; H 11,54; 11,35; 11,32
 $C_{11}H_{26}SiO_2$. Вычислено %: C 60,55; Si 12,84; H 11,92

Выделенное вещество в количестве 23 г является изопропилтриэтилсиланацеталем, выход которого составляет 42,2% от теоретического, считая на взятый триэтилсиланол.

Свойства полученных ацеталей изучаются.

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

Поступило
 19 IX 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев, Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР ОХН, № 5, 943 (1953).