

Член-корреспондент АН СССР К. А. АНДРИАНОВ, Л. И. МАКАРОВА,  
Л. М. ВОЛКОВА и В. А. ОДИНЕЦ

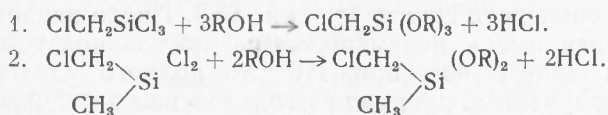
### СИНТЕЗ $\alpha$ -ХЛОРМЕТИЛАЛКОКСИСИЛАНОВ И ЗАМЕЩЕНИЕ У НИХ ГАЛОИДА НА ЭФИРНЫЕ ГРУППЫ

В литературе описано значительное число  $\beta$ -галоидалкилалкоксисиланов, что же касается  $\alpha$ -галоидалкилалкоксисиланов и  $\alpha$ -алкоксиалкилалкоксисиланов, то получены лишь отдельные представители ряда  $\alpha$ -хлорэтил-<sup>(1)</sup> и  $\alpha$ -алкоксиэтилтриалкоксисиланов<sup>(2)</sup> и хлорметилтриэтоксисилан<sup>(3)</sup>.

Синтез хлорметилалкоксисиланов и хлорметилметилдиалкоксисиланов и особенно исследование реакций замещения галоида на полярные группы представляют теоретический интерес, так как позволят судить об устойчивости связи  $\text{ClCH}_2-\text{Si}$  и определить возможности синтеза соединений с полярными группами в  $\alpha$ -положении у этого класса соединений.

Синтез хлорметилалкоксисиланов и хлорметилметилдиалкоксисиланов и действие на некоторые из них этилатом натрия с целью введения простой эфирной группы в  $\alpha$ -положении к атому кремния у алкоксисиланов составили задачу настоящего исследования.

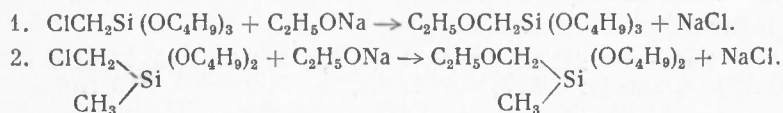
В работе было найдено, что при действии на хлорметилтрихлорсилан и хлорметилметилдихлорсилан изопропиловым, изобутиловым, *n*-бутиловым и изо-амиловым спиртами реакция идет по таким схемам:



Реакция этерификации проходит хорошо, при этом не наблюдается отщепления хлорметильной группы от атома кремния.

При помощи указанных реакций были получены новые соединения, свойства которых приведены в табл. 1.

Изучение реакции замены хлора в хлорметилтрибутоксисилане и хлорметилметилдибутоксисилане производилось с этилатом натрия. Опыты показали, что реакция протекает в направлении замещения хлора в  $\alpha$ -положении к атому кремния у хлорметилбутоксисиланов на простую эфирную группу по следующим схемам:



Были получены новые соединения этоксиметилтрибутоксисилан и этоксиметилметилдибутоксисилан, содержащие в  $\alpha$ -положении к кремнию эфирные группы. Физические свойства полученных соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Вещество	Химическая формула	Т. кип. в °С	Давле- ние в мм рт. ст.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$M_R D$	
						выч. *	найд.
Хлорметилтри(изо)пропоксисилан	$\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$	196—198	атм.	0,9836	1,4145	65,11	64,85
Хлорметилтри(изо)бутоксисилан	$\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	232—235	»	0,9577	1,4235	79,0	79,04
Хлорметилтри(норм.)бутоксисилан	$\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{HOC}_4\text{H}_9)_3$	243—244	»	0,9625	1,4270	79,0	79,35
Хлорметилтри(изо)амилоксисилан	$\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_3$	278—280	»	0,9565	1,4285	92,96	91,3
Хлорметилметилди(изо)пропоксисилан	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$	177—178	»	0,9540	1,4135	55,28	55,21
Хлорметилметилди(изо)бутоксисилан	$\begin{array}{l} \text{ClCH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	214—215	»	0,9472	1,4220	63,5	64,0
Хлорметилметилди(норм.)бутоксисилан	$\begin{array}{l} \text{ClCH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{Si}(\text{HOC}_4\text{H}_9)_2$	224—227	»	0,9567	1,4260	63,5	64,0
Хлорметилметилди(изо)амилоксисилан	$\begin{array}{l} \text{ClCH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{Si}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2$	244—246	»	0,9414	1,4300	73,6	73,20
Этоксиметилтрибутоксисилан	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{Si}(\text{HOC}_4\text{H}_9)_3$	115—117	20 мм	0,9079	1,4237	85,26	86,01
Этоксиметилметилди(норм.)бутоксисилан	$\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{S}(\text{HOC}_4\text{H}_9)_2$	120—124	14 мм	0,8844	1,4168	70,61	—

\* Молекулярные рефракции рассчитывались по связям.

### Экспериментальная часть

Хлорметилтри(изо)пропоксисилан. В колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой, термометром и мешалкой, помещалось 95 г (0,51 моля) хлорметилтрихлорсилана (т. кип. 115—120°, Cl' 57%). При перемешивании в течение часа прибавлялось 100 г (1,66 моля) изопропилового спирта (т. кип. 83°). После введения всего спирта реакционная смесь перемешивалась при данной температуре 30 мин., затем еще 5 час. при 120° до полного удаления хлористого водорода. Полученный продукт разгонялся из колбы Фаворского. Получено 86 г хлорметилтриизопропоксисилана с т. кип. 195—198°;  $n_D^{20}$  1,4145;  $d_4^{20}$  0,9836; выход 59%.

Найдено %: С 44,8; 44,6; Н 9,91; 9,48; Si 10,12; 10,04; Cl 13,0; 13,5  
 $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{SiCl}$ . Вычислено %: С 45,15; Н 9,43; Si 9,51; Cl 13,94

Хлорметилтри(изо)бутоксисилан. Получен аналогично из 65 г (0,35 моля) хлорметилтрихлорсилана (т. кип. 115—120°, Cl' 57%) и 90 г (1,23 моля) изобутилового спирта (т. кип. 107—108°). Полученный продукт разгонялся из колбы Фаворского. Разгонка продукта дала 60,8 г хлорметилтриизобутоксисилана с т. кип. 234—237°;  $n_D^{20}$  1,4235;  $d_4^{20}$  0,9577; выход 62%.

Найдено %: С 51,8; 51,9; Н 9,3; 9,6; Si 9,32; 9,55; Cl 12,0; 12,2  
 $\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{SiCl}$ . Вычислено %: С 52,5; Н 9,7; Si 9,4; Cl 11,9

Хлорметилтри(норм.)бутоксисилан. Получен аналогично из 100 г (0,54 моля) хлорметилтрихлорсилана (т. кип. 115—120°; Cl' 57%) и 130 г (1,75 моля) *n*-бутилового спирта (т. кип. 116°,  $n_D^{20}$  1,3995). Продукт разгонялся из колбы Фаворского. Получено

хлорметилтри(норм.)бутоксисилан с т. кип. 243—244°;  $n_D^{20}$  1,4270;  $d_4^{20}$  0,9625; выход 72%.

Найдено %: С 52,6; 52,2; Н 10,2; 9,8; Si 8,86; 8,70; Cl 11,98; 11,24  
 $C_{13}H_{20}O_3SiCl$ . Вычислено %: С 52,5; Н 9,78; Si 9,4; Cl 11,97

Хлорметилтри(изо)амилоксисилан. Получен аналогично из 81 г (0,44 моля) хлорметилтрихлорсилана (т. кип. 115—120°; Cl' 57%) и 130 г (1,4 моля) изоамилового спирта (т. кип. 132°,  $n_D^{20}$  1,4072). Продукт разгонялся из колбы Фаворского. Получено 121 г хлорметилтриизоамилоксисилана с т. кип. 278—280°;  $n_D^{20}$  1,4285;  $d_4^{20}$  0,9565; выход 64,7%.

Найдено %: С 57,05; 56,86; Н 10,71; 10,46; Si 8,07; 8,42; Cl 10,66; 10,15  
 $C_{16}H_{26}O_3SiCl$ . Вычислено %: С 56,72; Н 10,6; Si 8,27; Cl 10,48

Хлорметилметилди(изо)пропоксисилан. Получен аналогично из 90 г (0,55 моля) хлорметилметилдихлорсилана (т. кип. 119—121°, Cl' 43,2%) и 70 г (1,1 моля) изопропилового спирта (т. кип. 83—84°). Продукт разгонялся из колбы Фаворского. Получено 83 г хлорметилметилдиизопропоксисилана с т. кип. 177—178°;  $n_D^{20}$  1,4135;  $d_4^{20}$  0,9540; выход 72%.

Найдено %: С 44,6; 44,9; Н 9,5; 9,7; Si 12,9; 12,6; Cl 17,0; 17,4  
 $C_8H_{10}O_2SiCl$ . Вычислено %: С 45,6; Н 9,02; Si 13,3; Cl 16,86

Хлорметилметилди(изо)бутоксисилан. Получен аналогично из 200 г (1,23 моля) хлорметилметилдихлорсилана (т. кип. 119—121°, Cl' 43,2%) и 220 г (2,97 моля) изобутилового спирта (т. кип. 107—108°,  $n_D^{20}$  1,3375). Продукт разгонялся из колбы Фаворского. Получено 220 г хлорметилметилдиизобутоксисилана с т. кип. 214—215°;  $n_D^{20}$  1,4220;  $d_4^{20}$  0,9472; выход 72%.

Найдено %: С 49,24; 50,11; Н 9,5; 9,45; Si 10,9; 11,03; Cl 15,0; 14,5  
 $C_{10}H_{23}O_2SiCl$ . Вычислено %: С 50,3; Н 9,6; Si 11,7; Cl 14,88

Хлорметилметилди(норм.)бутоксисилан. Получен аналогично из 150 г (0,91 моля) хлорметилметилдихлорсилана (т. кип. 119—121°, Cl' 43,2%) и 170 г (2,29 моля) *n*-бутилового спирта (т. кип. 116°;  $n_D^{20}$  1,3995). Продукт разгонялся из колбы Фаворского. Получено 170 г хлорметилметилди(*n*)бутоксисилана с т. кип. 225—227°;  $n_D^{20}$  1,4260;  $d_4^{20}$  0,9567; выход 77,5%.

Найдено %: С 49,2; 49,3; Н 9,94; 9,68; Si 11,0; 11,8; Cl 14,7; 15,0  
 $C_{10}H_{23}O_2SiCl$ . Вычислено %: С 50,3; Н 9,04; Si 11,7; Cl 14,88

Хлорметилметилди(изо)амилоксисилан. Получен аналогично из 200 г (10,8 моля) хлорметилметилдихлорсилана (т. кип. 119—121°) и 250 г (2,9 моля) изоамилового спирта (т. кип. 130—131°;  $n_D^{20}$  1,4079). Продукт разгонялся из колбы Фаворского. Получено 280 г хлорметилметилдиизоамилоксисилана с т. кип. 243—244°;  $n_D^{20}$  1,4300;  $d_4^{20}$  0,9414; выход 88%.

Найдено %: С 52,3; 52,4; Н 10,19; 10,43; Si 9,6; 9,8; Cl 14,0; 13,8  
 $C_{12}H_{27}O_2SiCl$ . Вычислено %: С 54,0; Н 10,13; Si 10,5; Cl 13,3

Получение этоксиметилметилдибутоксисилана. 3,01 г металлического натрия и 30 г свежеперегнанного ксилола нагрелись в круглодонной колбе до кипения ксилола. Как только ксилол закипал, колбу закрывали пробкой и сильно встряхивали. В колбе получался мелкий порошок натрия. Ксилол над натрием заменялся свежим, и смесь переносилась в трехгорлую колбу с мешалкой, холодильником, капельной воронкой и термометром. Из капельной воронки приливалось по каплям к перемешиваемому натрию 6,02 г

абсолютного этилового спирта, разбавленного ксилолом в отношении 1:1. После введения всего спирта смесь перемешивалась при температуре 60—70° 30 мин. К полученному этилату натрия, охлажденному до 20°, приливалось из воронки 30 г хлорметилметилдибутоксисилана. Приливание сопровождалось выпадением светлого осадка. После введения всего эфира смесь нагревалась при 100° 5 час., после чего жидкость отфильтровывалась от выпавшего аморфного осадка на воронке Бюхнера в перегонную колбу. Жидкость перегонялась при 14 мм рт. ст. Разгонка дала 9,2 г этоксиметилметилдибутоксисилана с т. кип. 120—124°.  $n_D^{20}$  1,4168;  $d_4^{20}$  0,8844; выход 31% от теоретического.

Найдено %: С 58,6; 59,01; Н 10,61; 10,06; Si 10,64; 10,28  
 $C_2H_5OCH_2$   
 $CH_3$  } Si (OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>. Вычислено %: С 58,4; Н 10,13; Si 11,2

Получение этоксиметилтрибутоксисилана. 2,35 г металлического натрия и 25 г перегнанного ксилола помещались в круглодонную колбу, смесь нагревалась до кипения ксилола и встряхивалась для получения порошкообразного натрия. Ксилол заменялся свежим (то же количество), и смесь переносилась в реакционную колбу. Из капельной воронки к натрию приливалось 4,65 г абсолютного этилового спирта, смешанного (1:1) с ксилолом. После того как весь натрий прореагировал, к полученному алкоголяту при 20° приливалось по каплям 20 г хлорметилтрибутоксисилана. После введения всего эфира смесь нагревалась при перемешивании в течение 3 час. при 100°. Выделившийся осадок отфильтровывался на воронке Бюхнера. Жидкость принималась в перегонную колбу и перегонялась при пониженном давлении. В результате разгонки получено 9,3 г этоксиметилтрибутоксисилана с т. кип. 115—117° при 20 мм рт. ст.;  $n_D^{20}$  1,4237;  $d_4^{20}$  0,9079; выход 45%.

Найдено %: С 59,41; 59,83; Н 10,53; 10,71; Si 9,2; 9,1  
 $C_2H_5OCH_2Si(OC_4H_9)_3$ . Вычислено %: С 58,8; Н 11,1; Si 9,1

Поступило  
 3 I 1954

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> F. Boye, H. W. Post, J. Org. Chem., **16**, 391 (1951). <sup>2</sup> F. Boye, H. W. Post, *ibid.*, **17**, 344 (1952). <sup>3</sup> J. Noll, I. Spoier, B. Dauberf, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3867 (1951).