

Член-корреспондент АН СССР К. А. АНДРИАНОВ, А. А. ЖДАНОВ  
и А. А. БОГДАНОВА

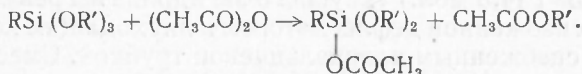
## О РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛКИЛАЦЕТОКСИСИЛАНОВ СО СПИРТАМИ

Несмотря на то, что ацетоксильные производные четыреххлористого кремния были известны еще в 1867 г. <sup>(1)</sup>, алкилацетоксисиланы были впервые синтезированы в 1945 г. <sup>(2)</sup>.

Триэтилацетоксисилан был синтезирован при взаимодействии уксусного ангидрида и триэтилэтоксисилана. Аналогично, триметилацетоксисилан был получен из уксусного ангидрида и триметил-2-хлорэтоксисилана <sup>(2)</sup>.

Алкилацетоксисиланы состава  $R_xSi(OOCC_2H_5)_{4-x}$  были синтезированы путем взаимодействия ацетата натрия с метилхлорсиланами <sup>(3)</sup>. Смешанные алкилалкоксиацетоксисиланы были получены <sup>(4)</sup> путем действия уксусного ангидрида на 2-хлорэтоксисиланы. При этом было показано, что замещение алкоксильных групп на остаток уксусной или пропионовой кислоты происходит ступенчато, с образованием в качестве промежуточных продуктов алкилалкоксиацетоксисиланов.

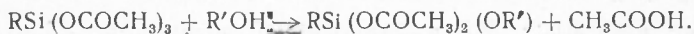
Описываемые выше работы характеризуются следующей схемой реакции:



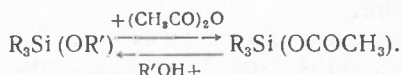
Несмотря на сравнительную доступность алкилацетоксисиланов, они все же являются малоисследованными веществами, хотя и обладают рядом интересных свойств.

В алкилацетоксисиланах связь атома кремния с ацетоксильной группой должна характеризоваться значительной полярностью, усиливающейся за счет соседней карбонильной группы. Исходя из этих соображений, следует предположить, что подобная связь будет весьма реакционноспособна по отношению к гидроксилсодержащим реагентам.

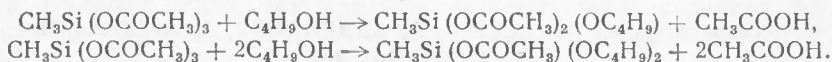
Наши экспериментальные данные подтверждают высказанные предположения о значительной реакционной способности алкилацетоксисиланов. При действии на них спиртов наблюдается образование алкилалкоксиацетоксисиланов и уксусной кислоты по схеме



При сопоставлении написанных выше уравнений можно отметить, что реакция между алкилацетоксисиланами и спиртами является, в сущности, обратной реакцией по отношению к получению алкилацетоксисиланов из алкилалкоксисиланов и уксусного ангидрида. Обратимость реакции ацетоксилирования алкилалкоксисиланов может быть выражена схемой



Для нас представляло интерес исследовать реакцию взаимодействия *n*-бутилового спирта с метилтриацетоксисилоном. При экспериментальном осуществлении этой реакции было установлено, что процесс протекает с образованием уксусной кислоты и алкилалкоксиацетоксисилонов различной степени замещения, вплоть до алкилтриалкоксисилонов, в зависимости от молекулярных соотношений взятых в реакцию компонентов, по схеме



Свойства соединений, синтезированных нами по указанной схеме, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Вещество	Т. пл. в °	Т. кип. в ° и давл. в мм рт. ст.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$MR_{\text{найд.}}$	$MR_{\text{выч.}}$
Метилтриацетоксисилан $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$	40,5	110—112/17	1,1750	1,4083	46,27	46,45
Метилбутоксидиацетоксисилан $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{OCOCH}_3)_2$	—	93—96/8	1,0600	1,4087	54,61	55,71
Метилдибутоксидиацетоксисилан $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2(\text{OCOCH}_3)$	—	124—128/30	0,9439	1,4097	65,14	64,97

### Экспериментальная часть

Метилтриацетоксисилан был синтезирован нами по методике, несколько отличающейся от описанной в литературе для арилвинилдиацетоксисилонов (5). Смесь из 224 г (1,5 мол.) метилтрихлорсилана и 459 г (4,5 мол.) уксусного ангидрида нагревалась в круглодонной колбе, снабженной дефлегматором и нисходящим холодильником с приемником, снабженным хлоркальциевой трубкой. Смесь нагревалась с таким расчетом, чтобы температура уходящих в холодильник паров была в интервале 50—55°. После того как количество хлористого ацетила соответствовало теоретическому (353 г, 4,5 мол.), остаток в колбе подвергался вакуумной разгонке. В интервале температур 110—112°/17 мм было собрано 258 г метилтриацетоксисилана, что составляет 78% от теории.

Анализ вещества на содержание ацетильных групп проводился путем разложения навески избытком 0,5 *N* раствора NaOH с последующим титрованием избытка щелочи 0,5 *N* соляной кислотой. Кремний определялся путем сжигания навески в тигле коцентрированной серной кислотой с последующим прокаливанием остатка до постоянного веса.

Найдено %:  $\text{OCOCH}_3$  80,72; Si 13,01  
 $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6\text{Si}$ . Вычислено %:  $\text{OCOCH}_3$  80,37; Si 12,74

$d_4^{20}$  1,1750;  $n_D^{20}$  1,4083;  $MR$  найдено 46,27, вычислено 46,45.

Метилтриацетоксисилан представляет собой твердое вещество, кристаллизующееся в виде игольчатых кристаллов с т. пл. 40,5°. Он легко образует переохлажденные расплавы, длительное время не кристаллизующиеся. Интересно, что в литературе (3) метилтриацетоксисилан описан как жидкость без указания температуры плавления, из чего можно заключить, что авторы работы имели его в недостаточно чистом состоянии.

Метилбутоксидиацетоксисилан. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой

и термометром, было помещено 440 г (2 мол.) метилтриацетоксисилана, к которому при перемешивании прибавлялось из капельной воронки 148 г (2 мол.) *n*-бутилового спирта. Реакция шла со значительным выделением тепла, так что температура смеси в процессе введения бутилового спирта составляла 40—50°. По окончании введения бутилового спирта смесь перемешивалась 1 час, после чего была разогнана под вакуумом.

При перегонке были собраны 5 фракций, из которых первая, имеющая т. кип. 27—45°/10 мм (в количестве 89 г), содержала 92% уксусной кислоты. Третья фракция, собранная в интервале температур 93—96°/8 мм (в количестве 320 г), была проанализирована на содержание ацетильных групп и кремния и по данным анализа оказалась метилбутоксидиацетоксисилоном. Выход метилбутоксидиацетоксисилана составлял 68% от теории.

Найдено %:  $\text{OCOCH}_3$  51,23; Si 12,24  
 $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_5\text{Si}$ . Вычислено %:  $\text{OCOCH}_3$  50,36; Si 11,95

$d_4^{20}$  1,0600;  $n_D^{20}$  1,4087; *MR* найдено 54,61, вычислено 55,71.

Метилдibuтоксиацетоксисилан. Метилдibuтоксиацетоксисилан был синтезирован по аналогичной методике из 220 г (1 мол.) метилтриацетоксисилана и 148 г (2 мол.) *n*-бутилового спирта. При разгонке реакционной смеси под вакуумом было выделено 70 г (28%) фракции с т. кип. 124—128°/30 мм. Эта фракция по данным анализа представляла собой метилдibuтоксиацетоксисилан.

Найдено %:  $\text{OCOCH}_3$  23,64; Si 11,33  
 $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Si}$ . Вычислено %:  $\text{OCOCH}_3$  23,79; Si 11,29

$d_4^{20}$  0,9439;  $n_D^{20}$  1,4097; *MR* найдено 65,14, вычислено 64,97.

Поступило  
27 XI 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> C. Friedel, A. Ladenburg, Ann., 145, 174 (1867). <sup>2</sup> W. J. Patnode, R. O. Sauer, J. Am. Chem. Soc., 67, 1548 (1945). <sup>3</sup> H. A. Schuyten, J. W. Weaver, J. D. Reid, ibid., 69, 2110 (1947). <sup>4</sup> F. Rove, H. Post, J. Org. Chem., 10, 1386 (1952); 10, 1389 (1952); C. Tomborski, H. Post, ibid., 10, 1397 (1952). <sup>5</sup> K. C. Frisch, P. A. Goodwin, R. E. Scott, J. Am. Chem. Soc., 74, 4584 (1952).