

Член-корреспондент АН СССР К. А. АНДРИАНОВ, Я. И. МИНДЛИН
и Н. С. ЛЕЗНОВ

ХЛОРИРОВАНИЕ ДИМЕТИЛДИХЛОРСИЛАНА И ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛОКСАНА

Хлорированные алкилхлорсиланы могут быть получены либо непосредственным хлорированием при помощи газообразного хлора, либо при помощи таких хлорирующих агентов, как хлористый сульфурил в присутствии перекиси бензоила (1). Последний способ имеет более ограниченный характер.

При жидкофазном хлорировании диметилдихлорсилана и триметилхлорсилана было показано (2, 3), что в результате получают продукты различной степени замещения, причем дихлорзамещенные с двумя атомами хлора в одном радикале получают с большими выходами. Такое течение реакции связано с тем, что скорость хлорирования группы $-\text{CH}_2\text{Cl}$ значительно больше чем нехлорированной метильной группы. Эти особенности кинетики реакции жидкофазного фотохлорирования диметилдихлорсилана создают затруднения в получении с хорошими выходами хлорметилметилдихлорсилана.

Учитывая вышеизложенное, целесообразно исключить образование дихлорзамещенного путем использования для этой цели парофазного фотохлорирования. При парофазном фотохлорировании возможно один из продуктов хлорирования почти полностью выводить из сферы реакции, направляя процесс хлорирования в сторону образования хлорметилметилдихлорсилана.

При помощи парофазного фотохлорирования нам удалось провести прямое (без расщепления) хлорирование гексаметилдисилоксана и получить хлорметилпентаметилдисилоксан и дихлорзамещенное гексаметилдисилоксана.

Экспериментальная часть

Хлорирование диметилдихлорсилана. Для проведения реакции хлорирования нами был использован прибор Н. И. Курсанова с небольшими изменениями (см. рис. 1).

В нижнюю колбу прибора заливалось 1100 г (8,5 мол.) диметилдихлорсилана, который нагревался до температуры кипения 70° . После того как пары диметилдихлорсилана заполняли верхний шар прибора, включался ток хлора. Скорость подачи хлора регулировалась с таким расчетом, чтобы температура в верхнем шаре не поднималась выше 110° . Хлорный

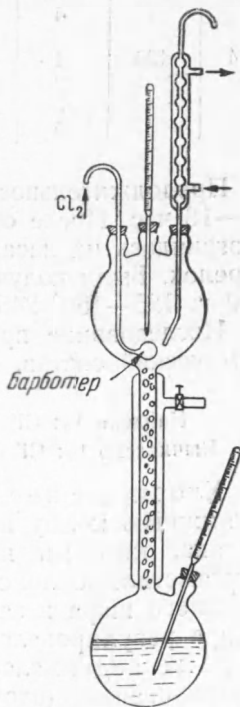


Рис. 1

барботер закрывался медной сеткой для избежания местных перегревов. Верхний шар прибора во время проведения процесса освещался ртутной лампой РПК-4, которая находилась на расстоянии 25 см от поверхности верхнего шара. Реакция хлорирования оканчивалась при температуре кипения продукта, находящегося в нижней части прибора, равной 124°.

Влияние конечной температуры на выход хлорзамещенных показано в табл. 1, из которой видно, что наилучший выход хлорметилметилдихлорсилана получается при конечной температуре кипения реакционного продукта, равной 124°.

Таблица 1

№№ опытов	Конечн. т-ра в нижнем кубе прибора в °	Разгонка				Содерж. Cl, связан. с атомом Si, в %		Содерж. Cl в орг. радикале в %	
		№№ фракций	т. кип. в °	выход фракций к исходн. продукту		найд.	выч.	найд.	выч.
				в г	в %				
1	120	1	70—120	250	28	49,7	—	14,2	—
		2	120—125	658	47,8	43,0	43,4	21,2	21,6
		3	125—150	250	14,7	38,6	—	15,2	—
		4	Кубов. ост.	56	5,0	—	—	—	—
2	122	1	70—120	195	19,8	48,3	—	13,1	—
		2	120—125	700	50,5	42,9	43,4	21,2	21,6
		3	125—150	210	17,0	39,2	—	14,8	—
		4	Кубов. ост.	65	5,9	—	—	—	—
3	124	1	70—120	170	15,5	49,2	—	13,8	—
		2	120—125	810	61,5	43,1	43,4	21,4	21,6
		3	125—150	245	14,0	38,8	—	14,9	—
		4	Кубов. ост.	45	4,0	—	—	—	—
4	126	1	70—120	95	8,6	49,3	—	14,1	—
		2	120—125	770	56,0	43,8	43,4	21,5	21,6
		3	125—150	350	20,6	38,9	—	15,1	—
		4	Кубов. ост.	65	5,9	—	—	—	—

Продолжительность реакции хлорирования колеблется в пределах 16—18 час. После окончания реакции хлорирования реакционная масса разгонялась на насадочной колонке эффективностью в 38 теоретических тарелок. Были получены следующие фракции: 70—120° 170 г; 120—125° 810 г; 125—150° 245 г; кубовый остаток 45 г.

Исследование продукта с т. кип. 120—125° показало, что он имел химический состав, соответствующий хлорметилметилдихлорсилану.

Найдено %: Cl' 43,1; Cl (в орг. радикале по Степанову) 21,4; SiO₂ 36,6
 Вычислено %: Cl' 43,4; Cl 21,6; SiO₂ 36,8

Хлорирование гексаметилдисилоксана [(CH₃)₂Si—O—Si(CH₃)₂]. В нижнюю колбу прибора заливалось 324 г (2 мол.) гексаметилдисилоксана, который нагревался до т. кип. 100°. После того как пары гексаметилдисилоксана, поступающие из нижней колбы, достигали верхнего шара и заполняли последний, включали ток хлора. Скорость хлора регулировалась с таким расчетом, чтобы температура в верхнем шаре не поднималась выше 110°. Для более равномерного протекания хлорирования (отсутствия местных перегревов) хлорный барботер закрывался медной сеткой, а верхний шар на половину объема заполнялся медной сеткой.

Реакция хлорирования заканчивалась при температуре в нижнем кубе 120°. Верхний шар прибора во время хлорирования освещался ртутной лампой, как и в первом случае.

После окончания процесса хлорирования продукт реакции разгонялся на колонке эффективностью в 38 теоретических тарелок. Были получены следующие фракции: 100—105° 52 г; 150—152° 261 г; 200—205° 60 г.

Анализ показал, что продукт с т. кип. 100—105° имел показатели: n_D^{20} 1,3722; d_4^{20} 0,764.

Найдено %: SiO₂ 73,4
Вычислено %: SiO₂ 74,0

Это соответствует гексаметилдисилоксану.

Продукт с т. кип. 150—152° имел: n_D^{20} 1,4105; d_4^{20} 0,965.

Найдено %: SiO₂ 60,4; Cl (в орг. радикале по Степанову) 17,9
Вычислено %: SiO₂ 61,0; Cl 18,1

Это соответствует хлорметилпентаметилдисилоксану.

Продукт с т. кип. 200—205° имел: n_D^{20} 1,4382; d_4^{20} 1,046.

Найдено %: SiO₂ 51,6; Cl (в орг. радикале по Степанову) 30,4
Вычислено %: SiO₂ 52,0; Cl 30,7

Это соответствует дихлорзамещенному гексаметилдисилоксану.

Поступило
8 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Я. Якубович, В. А. Гинсбург, Усп. хим., 18, № 1, 46 (1949).
² R. H. Kriebel, J. R. Elliott, J. Am. Chem. Soc., 67, 1810 (1945). ³ J. L. Spreier, *ibid.*, 73, № 2, 825 (1951).