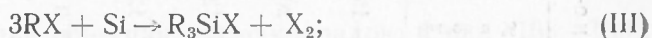
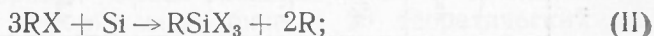


С. И. САДЫХ-ЗАДЕ и член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ

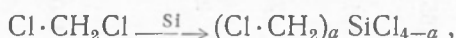
ПРЯМОЙ СИНТЕЗ 3-ХЛОРБУТЕН-2-СИЛАНХЛОРИДОВ

Рохов (1) показал, что разнообразные алкил- и арил-галогениды, взаимодействуя с кремнием или сплавом $\text{Si} - \text{Cu}$, образуют алкил-(арил-) галоидсиланы по общей схеме: $\text{RX} + \text{Si} \rightarrow \text{R}_a \text{SiX}_{4-a}$, где a меняется от 0 до 4. В этой сложной по составу образующихся продуктов реакции, в случае первичных предельных галоидалкилов и в оптимальных температурных условиях может быть сделана преобладающей реакция I, наряду с которой протекают также реакции II, III, IV и др.:



Несколько позднее реакция была распространена на непредельные галогениды (2) (хлористый винил и хлористый аллил) и на предельные дигалогениды (3).

Было показано, что непредельные галогениды реагируют по той же схеме, хлористый винил с низкими выходами, хлористый аллил с высокими, что же касается дигалогенидов, то они, как оказалось, не взаимодействуют по указанной выше схеме и не образуют моносиланов по схеме



так как здесь одновременно вступают в реакцию оба галоида, что ведет к образованию гексахлордисиланов ($\text{Cl}_3\text{Si} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SiCl}_3$; $\text{Cl}_3\text{Si} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SiCl}_3$) и других продуктов (в частности, 1,1; 3,3; 5,5-гексахлорциклотриметиленилсилана). В дальнейшем реакции с кремнием хлористого метилена и дихлорэтана изучались А. В. Топчиевым и Н. С. Наметкиным (4). Они показали, что первый дихлорид помимо указанных (циклического гексахлорида и гексахлордисиланметана), образует пентахлордисиланметан (отмечавшийся и в американском патенте (5) и тетрахлордисиланметан (впервые ими идентифицированный); выходы силангидридов могут быть повышены одновременным пропусканием хлористого водорода до 50%.

Поведение в реакции прямого синтеза непредельных дигалогенидов с галоидами различной реакционной способности еще не изучалось, что и побудило нас исследовать в настоящей работе реакцию взаимодействия с кремнием 1,3-дихлорбутена-2. Реакция начиналась легко и протекала при невысоких температурах. При 250° реакция проходила преимущественно по схемам II и IV в сторону соответственных моносиланов. Интересно отметить, что основного продукта реакций

предельных галоидалкилов по схеме I, т. е. в данном случае $(\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3)_2)$ нам пока еще выделить не удалось (воз-



можно, вследствие его легкой полимеризуемости). При повышении температуры синтеза до 340° начал заметно вступать в реакцию второй атом хлора (стоящий при углероде связанном кратной связью), что привело к значительному выходу пентахлор- и гексахлордисиланов с метил-аллильным мостиком между двумя атомами кремния.

В целях идентификации образовавшихся галоидсиланов они были разогнаны на колонке в 20 теоретических тарелок и атомы галоидов у кремния были замещены действием гриньяровых реагентов на метилы или этилы. Свойства полученных новых непредельных кремнеорганических соединений представлены в табл. 1.

1,3-Дихлорбутен-2 перед направлением на синтез очищался перегонкой с водяным паром, высушивался и перегонялся. Перегнанный продукт имел следующие свойства: т. кип. 127° , d_4^{20} 1,1595; n_D^{20} 1,4698. Сплав Si—Cu (80:20) мелко раздробленный в количестве 160 г помещался в трубчатую печь, 1,3-дихлорбутен-2 пропускался со скоростью 20—30 мл в час. Температура нагрева регулировалась и поддерживалась на желаемом уровне. С 1 кг 1,3-дихлорбутена-2 при 250° было получено 950 г смеси силанхлоридов. Смесь была подвергнута разгонке под атмосферным давлением. Выделено около 25% смеси HSiCl_3 и SiCl_4 , около 25% исходного дихлорида, 45—50% составляли вышекипящие силанхлориды. Смесь силанхлоридов с т. кип. $150-270^\circ$ была подвергнута разгонке на колонке в 20 теоретических тарелок.

Выделены следующие фракции силанхлоридов: I фр. $163-168^\circ$, 10—15%; II фр. $177-183^\circ$, 15—20%; III фр. $210-216^\circ$, 10—12%; VI фр. $224-227^\circ$, 10—12%; V фр. $234-240^\circ$, 5—8%. Промежуточные фракции и остаток 35—50%. Остаток с т. кип. выше 240° не разгонялся.

Повторной разгонкой на колонке каждой из указанных фракций удалось выделить следующие индивидуальные силанхлориды:

1. $\text{HCl}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3$ т. кип. $165,5^\circ$ при 765 мм
 $\begin{array}{c} | \\ \text{Cl} \end{array}$
2. $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3$ т. кип. $181,5^\circ$ при 765 мм
 $\begin{array}{c} | \\ \text{Cl} \end{array}$
3. $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{SiHCl}_2$ т. кип. $224-225^\circ$ при 768 мм
 $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
4. $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{SiCl}_3$ т. кип. $236-239^\circ$ при 760 мм.
 $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Как мы видим, около половины подвергшихся перегонке силанхлоридов составляют моносиланхлориды. Следовательно, при низких температурах синтеза хлор, стоящий у углерода с кратной связью, вступает в реакцию в относительно невысокой степени, и выход бутен-2-3-хлор-силанхлоридов близок к таковому аллилсиланхлоридов.

При разгонке смеси силанхлоридов с т. кип. $150-270^\circ$, полученной при температуре опыта $320-340^\circ$, были получены следующие результаты: I фр. $163-168^\circ$, следы; II фр. $177-183^\circ$, 6—10%; III фр. $210-216^\circ$, 13—17%; IV фр. $223-227^\circ$, 10—15%; V фр. $234-240^\circ$, 12—17%.

Повторной разгонкой были выделены те же хлориды, что и в первом синтезе.

Таким образом, при более высокой температуре опыта выход моно-силанхлоридов падает, но выход продуктов их полимеризации, а также производных дисиланов значительно возрастает.

Было установлено, что остаток постепенно полимеризуется при стоянии.

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

Поступило
13 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. G. Rochow, J. Am. Chem. Soc., **67**, 963 (1945). ² D. Hurd, *ibid.*, **67**, 1813 (1945). ³ W. I. Patnode, R. W. Schiessler, U. S. Nat. 2381000; 2381002, Aug. 7, 1945; Chem. Abstr., **39**, 4888 (1945). ⁴ А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, В. И. Зеткин, ДАН, **82**, № 6 (1952); Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, О. П. Соловова, ДАН, **93**, № 2 (1953). ⁵ W. I. Patnode, R. W. Schiessler, U. S. Pat. 2 381 000, 1945; Chem. Abstr., 1945, 4889.