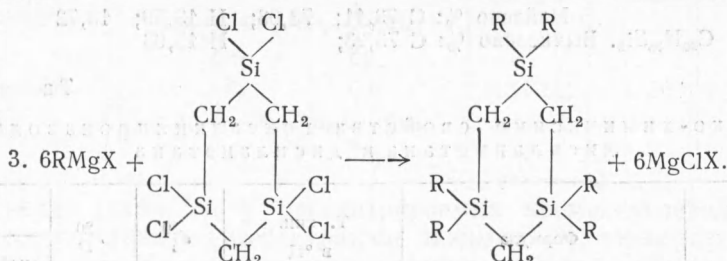
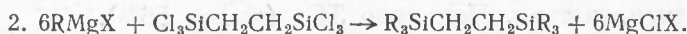
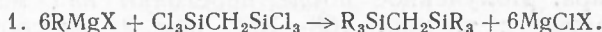


Н. С. НАМЕТКИН, академик А. В. ТОПЧИЕВ и Ф. Ф. МАЧУС

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГЕКСАЛКИЛПРОИЗВОДНЫХ ДИСИЛАНМЕТАНА И ДИСИЛАНЭТАНА

В предыдущих сообщениях нами были описаны гексаметил- и гексаэтилпроизводные дисиланметана и дисиланэтана⁽¹⁾, а также гексаметил-, гексаэтил-, гексапропил- и гексабутилпроизводные циклотриметилентрисилана⁽²⁾, полученные при действии соответствующих хлорпроизводных кремния на магниорганические соединения по следующим схемам:



В настоящем сообщении описываются синтез и физико-химические свойства гексапропил- и гексабутилпроизводных дисиланметана и дисиланэтана.

Экспериментальная часть

К стружкам магния с небольшим количеством эфира из капельной воронки добавлялась смесь алкилбромид гексахлорида и эфира. Реакционная масса нагревалась на водяной бане 3 часа и после отгонки эфира еще 3 часа на масляной бане при 110—150°. По охлаждении реакционная масса разлагалась разбавленной соляной кислотой, и образовавшееся гексалкилпроизводное экстрагировалось эфиром. Эфирный раствор промывался до нейтральной реакции, сушился хлористым кальцием и подвергался разгонке. Полученные гексалкилпроизводные дисиланметана и дисиланэтана подвергались дополнительной очистке, которая производилась нами перегонкой над металлическим натрием.

Гексапропилдисиланметан $(C_3H_7)_3SiCH_2Si(C_3H_7)_3$. Смесь из 211 г (1,7 моля) бромистого пропила, 40,3 г (0,14 моля) гексахлордисиланметана и 150 мл эфира добавлялась к 42 г магния (1,75 моля) и 150 мл эфира. Полученное после перегонки над металлическим натрием вещество с т. кип. 122—124° при 2 мм соответствовало гексапропилдисиланметану; получено 27 г (выход 58%).

Найдено %: С 69,50; 69,28; Н 13,47; 13,59
C₁₉H₄₄Si₂. Вычислено %: С 69,50; Н 14,02

Гексабутилдисиланметан $(C_4H_9)_3SiCH_2Si(C_4H_9)_3$. Смесь из 235 г (1,7 моля) бромистого бутила, 40,3 г (0,14 моля) гексахлордисиланметана и 150 мл эфира добавлялась к 42 г (1,75 моля) магния и 150 мл эфира. Полученное после перегонки над металлическим натрием вещество с т. кип. 158—159° при 2 мм соответствовало гексабутилдисиланметану. Получено 32 г (выход 56%).

Найдено %: С 73,09; 72,94; Н 13,43; 13,45
 $C_{25}H_{56}Si_2$. Вычислено %: С 72,81; Н 13,59

Гексапропилдисиланэтан $(C_3H_7)_3SiCH_2CH_2Si(C_3H_7)_3$. Смесь из 211 г (1,7 моля) бромистого пропила, 42,3 г (0,14 моля) гексахлордисиланэтана и 150 мл эфира добавлялась к 42 г (1,75 моля) магния и 150 мл эфира. Полученное после перегонки над металлическим натрием вещество с т. кип. 132—134° при 2 мм соответствовало гексапропилдисиланэтану. Получено 28 г (выход 55%).

Найдено %: С 69,89; 69,90; Н 13,55; 13,46
 $[C_{20}H_{46}Si_2]$. Вычислено %: С 70,16; Н 13,47

Гексабутилдисиланэтан $(C_4H_9)_3SiCH_2CH_2Si(C_4H_9)_3$. Смесь из 235 г (1,7 моля) бромистого бутила, 42,3 г (0,14 моля) гексахлордисиланэтана и 150 мл эфира добавлялась к 42 г (1,75 моля) магния и 150 мл эфира. Полученное после перегонки над металлическим натрием вещество с т. кип. 168—169° при 2 мм соответствовало гексабутилдисиланэтану. Получено 34 г (выход 56%).

Найдено %: С 73,11; 73,03; Н 13,59; 13,72
 $C_{26}H_{58}Si_2$. Вычислено %: С 73,23; Н 13,63

Т а б

Физико-химические свойства гексаксилпроизводных
дисиланметана и дисиланэтана

Формула	Т. кип. в °Ц	d_4^{20}	n_D^{20}	MR	
				найд.	выч.
Гексаметилдиси- ланметан	$(CH_3)_3SiCH_2Si(CH_3)_3$	134	0,7516	1,4178	53,60 53,80
Гексаэтилди- силанметан	$(C_2H_5)_3SiCH_2Si(C_2H_5)_3$	79—80/2 мм	0,8204	1,4568	81,10 81,58
Гексапропилди- силанметан	$(C_3H_7)_3SiCH_2Si(C_3H_7)_3$	122—123/2 мм	0,8215	1,4579	109,08 109,36
Гексабутилди- силанметан	$(C_4H_9)_3SiCH_2Si(C_4H_9)_3$	158—159/2 мм	0,8265	1,4613	136,80 137,1
Гексаметилди- силанэтан	$(CH_3)_3SiCH_2CH_2Si(CH_3)_3$	143—144	0,7536	1,4198	58,33 58,43
Гексаэтилди- силанэтан	$(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2Si(C_2H_5)_3$	90—92/2 мм	0,8222	1,4588	85,90 86,21
Гексапропилди- силанэтан	$(C_3H_7)_3SiCH_2CH_2Si(C_3H_7)_3$	132—133/2 мм	0,8238	1,4599	113,80 113,99
Гексабутилди- силанэтан	$(C_4H_9)_3SiCH_2CH_2Si(C_4H_9)_3$	168—169/2 мм	0,8295	1,4629	141,6 141,7

Примечание. Полученные значения для удельных весов и показателей преломления гексаметил- и гексаэтилпроизводных несколько отличаются от соответствующих характеристик для тех же кремнийуглеводородов, приведенных нами ранее (1). В настоящей статье приводятся более точные данные, полученные в результате дополнительной очистки этих соединений.

В табл. 1 приводятся физико-химические свойства гексалькилпроизводных дисиланметана и дисиланэтана.

Несомненный интерес представляет сравнение физико-химических свойств кремнийуглеводородов с углеводородами. К сожалению, в литературе описаны лишь два углеводорода, соответствующие по своему строению рассматриваемым нами кремнийуглеводородам. В табл. 2 приведены литературные данные по физико-химическим свойствам углеводородов в сравнении с синтезированными нами кремнийуглеводородами.

Таблица 2

Физико-химические свойства кремний углеводородов
и углеводородов

Соединение	Формула	Т. кип. в °Ц	Т. пл. в °Ц	d_4^{20}	n_D^{20}
2, 2, 4,4-тетраметилпентан (3)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	122,28	-66,54	0,7195	1,4069
Гексаметилдисиланметан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{CH}_2 - \text{Si} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	134	-71	0,7516	1,4178
2, 2, 5,5-тетраметилгексан (3)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	137,45	-12,64	0,7188	1,4055
Гексаметилдисиланэтан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Si} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	143—144	-30	0,7536	1,4198

Как видно (табл. 2), у рассматриваемых кремнийуглеводородов, в полном соответствии с литературными данными (1), температуры застывания ниже, чем у их структурных углеводородных аналогов. Кремнийуглеводороды имеют повышенные температуры кипения и показатели преломления и резко повышенные удельные веса в сравнении с углеводородами.

Поступило
13 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, А. А. Шербакова, ДАН, 84, № 3 (1952). ² Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, В. И. Зеткин, ДАН, 93, № 6 (1953). ³ Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, 1953. ⁴ А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Усп. хим., 22, в. 4 (1953).