

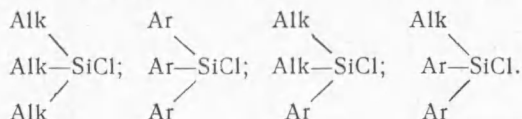
М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и Д. А. КОЧКИН

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ПОЛУЧЕНИЕ ДИЭТИЛФЕНИЛСИЛАНХЛОРИДА, ДИЭТИЛФЕНИЛСИЛАНОЛА,
ТЕТРАЭТИЛДИФЕНИЛДИСИЛОКСАНА И НЕКОТОРЫЕ ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 18 I 1954)

Одним из перспективных направлений развития химии кислородсодержащих кремнийорганических соединений являются синтезы и превращения кремнийорганических спиртов и силанолов. В связи с этим нами предприняты исследования по разработке способов получения прежде всего триалкил- и триарилсиланолов различного состава и строения. Исходными продуктами в этих синтезах являются соответствующие алкил- или арилсиланхлориды следующего общего строения:



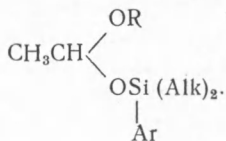
С целью получения силанолов указанные алкил(арил)силанхлориды подвергаются гидролизу по следующей схеме:



где R — алкил или арил.

В настоящем исследовании изучены условия гидролиза диэтилфенилсиланхлорида и получения диэтилфенилсиланола, который подвергался взаимодействию с простыми виниловыми эфирами с образованием кремнийорганических ацеталей.

Синтез кремнийорганических ацеталей, впервые осуществленный на основе простых виниловых эфиров и алкилсиланолов (^{1,2}), распространен нами на получение ацеталей следующего общего строения:

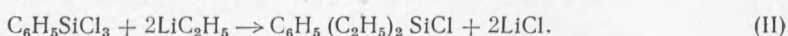
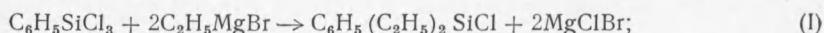


Указанные синтезы являются дальнейшим исследованием строения, свойств и реакционной способности силанолов.

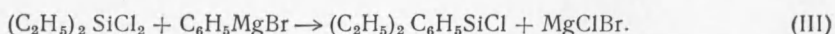
Для получения кремнийорганических ацеталей мы исходили из диэтилфенилсиланхлорида, соответствующего силанола и простых виниловых эфиров. Что касается диэтилфенилсиланхлорида, являющегося исходным продуктом, то необходимо указать, что его синтез и свойства в литературе не описаны. В связи с этим явилась необ-

ходимость разработать синтез диэтилфенилсиланхлорида. В итоге нами исследованы следующие три способа:

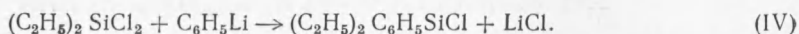
1) Взаимодействие фенилсилантрихлорида с этилмагнийбромидом или этиллитием по схемам:



2) Действие диэтилсиландихлорида на фенилмагнийбромид:

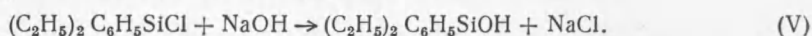


3) Реакция диэтилсиландихлорида с фениллитием, которая может быть представлена следующей схемой:

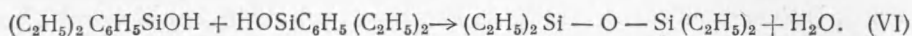


Метод получения диэтилфенилсиланхлорида взаимодействием фенилсилантрихлорида с этилмагнийбромидом или этиллитием (способ I) оказался мало пригодным ввиду определенных трудностей разделения реакционной смеси. Температуры кипения фенилсилантрихлорида ($202,0^\circ$) и диэтилфенилсиланхлорида (229°) сравнительно близки. Наиболее пригодным способом получения диэтилфенилсиланхлорида оказалось взаимодействие диэтилсиландихлорида с фениллитием. Выход в этом случае достигает 60%.

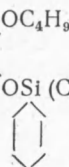
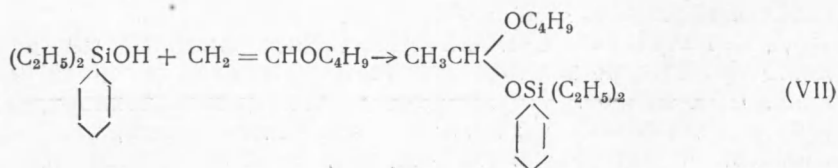
Диэтилфенилсиланол впервые был получен довольно сложным путем — реакцией этилмагнийбромидом с продуктами гидролиза этилфенилсиландихлорида (³). В настоящем исследовании разработан новый способ получения диэтилфенилсиланола гидролизом диэтилфенилсиланхлорида. Гидролиз диэтилфенилсиланхлорида легко осуществляется при действии 1*N* водных растворов щелочей: NaOH, KOH или NH_4OH и протекает согласно следующей схеме:



Диэтилфенилсиланол конденсируется с образованием тетраэтилдифенилдисилоксана при сильном нагревании и особенно легко в присутствии уже незначительных количеств минеральных кислот. Образование тетраэтилдифенилдисилоксана осуществляется по следующей схеме:



Диэтилфенилсиланол легко взаимодействует (даже с разогреванием) при комнатной температуре также с виниловыми эфирами с образованием соответствующих ацеталей. Получение одного из представителей этого класса — бутилдиэтилфенилсиланацетала — описано нами ниже. Бутилдиэтилфенилсиланацеталь получается взаимодействием диэтилфенилсиланола с винилбутиловым эфиром. Реакция осуществляется по схеме:



Структура полученного диэтилфенилсиланола устанавливалась нами получением из него конденсаций димерного соединения — тетраэтилдифенилдисилоксана и кремнийорганического ацетала — бутилдиэтилфенилсиланацетала.

Экспериментальная часть

Получение диэтилфенилсиланхлорида. В трехгорлую колбу емкостью 1,5—2 л, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещались 24 г магния или 14 г лития* в виде стружек, 500 мл безводного серного эфира и несколько кристалликов иода или 0,3—0,5 мл бромистого этила. Из капельной воронки приливалось по каплям 157 г (1 г-моль) бромистого фенила. После введения небольшого количества бромистого фенила реакционная смесь размешивалась при комнатной температуре в течение 20—30 мин. После того как реакция началась, дальнейшее добавление бромистого фенила проводилось при температуре реакционной смеси не выше 30—35°. После его введения размешивание при комнатной температуре продолжалось в течение 1,0—1,5 часа, после чего реакционная смесь, освобожденная от остатков магния или лития (механическим путем или фильтрованием через стеклянную вату), выливалась в капельную воронку.

В освободившуюся трехгорлую колбу вливались 157 г (1,0 г-моля) диэтилсиландихлорида (т. кип. 128—130°; d_4^{20} 1,1070) и 200 мл безводного эфира, а затем при постоянном размешивании магнийбромфенил или фениллитий. Реакционная смесь нагревалась на водяной бане в течение 6—10 час. — в случае применения магнийбромфенила и 5—5,5 час. в случае фениллития. После этого продукты реакции фильтровались при помощи вакуумфильтра, а осадок промывался несколькими порциями эфира. После отгонки эфира из эфирных вытяжек и эфирного раствора и последующего повторного фракционирования продуктов реакции выделялось 119 г вещества (в случае применения фениллития) со следующими константами: т. кип. 229° (756 мм); n_D^{20} 1,5130; d_4^{20} 1,0252. Найдено MR 58,26; вычислено для $C_{10}H_{15}SiCl$ MR 58,99.

Найдено %: Cl 17,15; 17,55
 $C_{10}H_{15}SiCl$. Вычислено %: Cl 17,84

Согласно данным анализа, вещество с т. кип. 229° (756 мм) можно принять за диэтилфенилсиланхлорид. Выход диэтилфенилсиланхлорида составлял 60% от теоретического, считая на диэтилсиландихлорид.

Получение диэтилфенилсиланола. В трехгорлую колбу помещалось 100 г диэтилфенилсиланхлорида, 500 мл безводного эфира и несколько капель фенолфталеина. Из капельной воронки при сильном размешивании реакционной смеси быстро вводился 1 *N* водный раствор едкого натра до появления устойчивого слабо розового окрашивания. Содержимое колбы разделялось при помощи делительной воронки на два слоя (эфирный и водный). Водный слой промывался несколькими порциями серного эфира по 70—100 мл. Эфирный слой и эфирные вытяжки объединялись и сушились над поташом в течение 25—30 мин. После отгонки эфира и последующего фракционирования в вакууме выделялось 87 г вещества со следующими константами: т. кип. 107,5—110° (9 мм) (выход 91% от теоретического); n_D^{20} 1,5170; d_4^{20} 0,9905. Найдено MR 55,07; вычислено для $C_{10}H_{16}SiO$ MR 55,27.

Найдено %: C 66,89; 67,05; H 8,78; 8,79; Si 15,54; 15,35
 $C_{10}H_{16}SiO$. Вычислено %: C 66,88; H 8,87; Si 15,55

* В случае применения лития получение литийфенила производилось в атмосфере азота; с этой целью через реакционную колбу пропусклся сухой азот с небольшой скоростью.

Полученное соединение являлось диэтилфенилсиланолом. Диэтилфенилсиланол представлял собой малоподвижную жидкость со слабо камфорным запахом, устойчивую при хранении, растворимую в эфире, спирте, хлорированных углеводородах, нерастворимую в воде. При нагревании диэтилфенилсиланола в присутствии следов соляной кислоты получался тетраэтилдифенилдисилоксан; это также указывало, что полученное соединение являлось диэтилфенилсиланолом.

Получение тетраэтилдифенилдисилоксана. Диэтилфенилсиланол и несколько капель концентрированной соляной кислоты помещались в круглодонную колбу с обратным холодильником, и реакционная смесь кипятилась 2—3 часа. После просушивания поташом и фракционирования в вакууме выделялось вещество со следующими константами: т. кип. 216—218° (22 мм); n_D^{20} 1,5214; d_4^{20} 0,9828. Найдено MR 107,08; вычислено для $C_{20}H_{30}Si_2O$ MR 107,07.

Найдено %: С 69,78; 70,04; Н 8,72; 8,67; Si 16,60; 16,71
 $C_{20}H_{30}Si_2O$. Вычислено %: С 70,05; Н 8,76; Si 16,40

Соединение с т. кип. 216—218° (22 мм), представлявшее собой тетраэтилдифенилдисилоксан, являлось бесцветной, малоподвижной жидкостью, растворимой в ацетоне, спирте, хлорированных растворителях, но нерастворимой в воде.

Получение бутилдиэтилфенилсиланацетата. В круглодонную колбу с двумя тубусами, снабженную термометром и обратным холодильником, помещалось 11 г винилбутилового эфира (т. кип. 93,0—94,0° (758 мм); n_D^{20} 1,4010; d_4^{20} 0,7792), 9,0 г диэтилфенилсиланола и 0,02 мл концентрированной соляной кислоты. Затем колба с реакционной смесью нагревалась на кипящей водяной бане в течение 1,0—1,5 часа, после чего оставалась на ночь. После нейтрализации поташом и фракционирования были получены: I фракция с т. кип. до 125° (8,5—9,0 мм) 4,0 г; n_D^{20} 1,5057; II фракция с т. кип. 125—130° (8,5—9,0 мм) 1,5 г; n_D^{20} 1,5048; III фракция с т. кип. 144—154,5° (8,5—9,0 мм) 8,0 г; n_D^{20} 1,4817; остаток фракционирования 3,0 г.

Фракции II и III соединялись вместе, обрабатывались металлическим натрием с целью удаления следов диэтилфенилсиланола и повторно фракционировались. При этом получалось 6 г вещества со следующими константами: т. кип. 120—123 (3 мм); n_D^{20} 1,4776; d_4^{20} 0,9377. Найдено MR 84,57; вычислено для $C_{16}H_{28}SiO_2$ MR 84,94.

Найдено %: С 68,74; 68,46; Н 9,74; 10,04; Si 9,94; 10,26
 $C_{16}H_{28}SiO_2$. Вычислено %: С 68,52; Н 10,06; Si 10,00

Полученное вещество являлось бутилдиэтилфенилсиланацетатом. Выход его составлял 54,5% от теоретического, считая на диэтилфенилсиланол. Бутилдиэтилфенилсиланацетат представлял собой подвижную бесцветную жидкость с устойчивым запахом, хорошо растворимую в эфире, ацетоне, хлорированных растворителях и нерастворимую в воде. С металлическим натрием бутилдиэтилфенилсиланацетат реагировал лишь при долгом стоянии или при нагревании.

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

Поступило
15 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев, Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР, ОХН, в. 5, 941 (1953). ² М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев, Д. А. Кочкин, К. А. Андрианов, ДАН, 93, № 4, 681 (1953). ³ F. S. Kipping, J. E. Haskford, J. Chem. Soc., 99, 138 (1911).

* Описание свойств диэтилфенилсиланола Киппингом (³) как неустойчивого соединения, конденсирующегося уже при стоянии в течение нескольких часов, ошибочно.