

Академик А. В. ТОПЧИЕВ, Н. С. НАМЕТКИН и Л. С. ПОВАРОВ

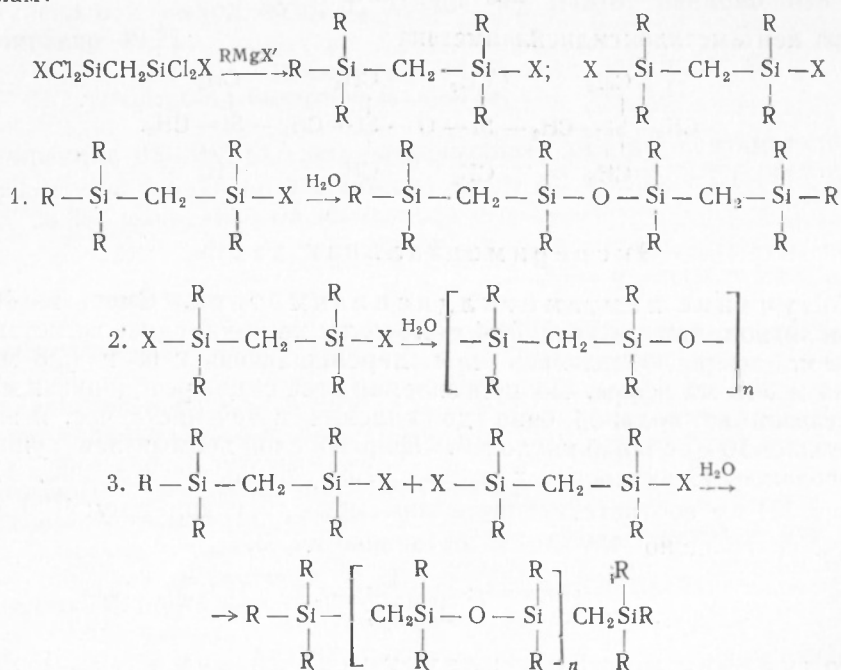
КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЙ АНАЛОГ 2,2,4-ТРИМЕТИЛПЕНТАНА И НЕКОТОРЫЕ ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

При изучении реакций хлористого метилена и дихлорэтана с кремнием нами был выделен ряд галоидопроизводных дисиланметана и дисиланэтана: гексахлордисиланметан, пентахлордисиланметан, тетра-хлордисиланметан, гексахлордисиланэтан (¹⁻³).

Как нами было показано (^{4, 5}), гексахлорпроизводные дисиланметана и дисиланэтана легко замещают все 6 атомов галоида на алкильные радикалы с образованием простейших соединений с чередующимися атомами кремния и углерода:



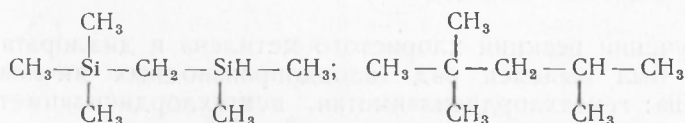
Несомненный интерес представляет использование продуктов реакции хлористого метилена с кремнием для получения соединений, содержащих силоксаноглеродные цепи. Гексахлордисиланметан, пентахлордисиланметан и тетрачлордисиланметан могут быть превращены в соединения с чередующимися силоксановыми звеньями и углеродными атомами ($-Si-C-Si-O-Si-C-Si-$) по следующим схемам:



где X — хлор или водород; $n \geq 2$.

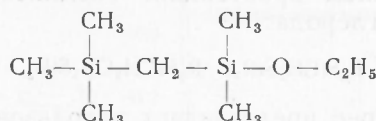
Следует отметить, что взаимодействие гексахлордисиланметана с магниорганическими соединениями всегда приводит к образованию смеси соединений с различным относительным содержанием галоида и органического радикала в молекуле, вследствие чего выделение пентаалкилхлордисиланметана и тетраалкилдихлордисиланметана крайне затруднено. Взаимодействие пентахлордисиланметана и тетрахлордисиланметана с магниорганическими соединениями, при соответствующих соотношениях исходных компонентов реакции, в связи с устойчивостью связи Si—H к магниорганическим соединениям, приводит к образованию только пентаалкил- или тетраалкилдисиланметана, выделение которых в чистом виде не представляет трудностей.

В настоящем сообщении описываются получение и некоторые физико-химические свойства пентаметилдисиланметана, аналога 2,2,4-триметилпентана

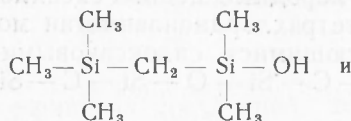


и ряда его производных:

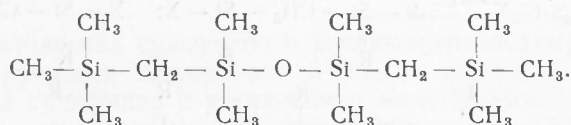
пентаметилэтоксидисиланметана



пентаметилоксидисиланметана



димера пентаметилоксидисиланметана



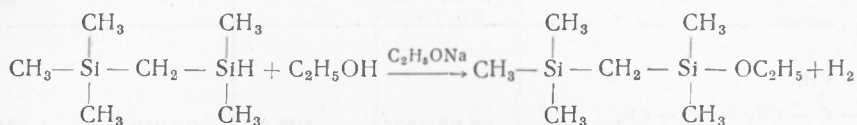
Экспериментальная часть

Получение пентаметилдисиланметана. Смесь из 400 г (2,8 моля) иодистого метила, 74,4 г (0,3 моля) пентахлордисиланметана⁽³⁾ и 400 мл эфира добавлялась при перемешивании к 68 г (2,8 моля) магния и 300 мл эфира. По прибавлении всей смеси реакционная масса нагревалась на водяной бане до кипения в течение 4 час. и затем разлагалась 10% соляной кислотой. Эфирный слой промывался, сушился и разгонялся. Получено 40 г (выход 91,3%) вещества с т. кип. 119—120° при 751 мм, соответствующего пентаметилдисиланметану: d_4^{20} 0,7454; n_D^{20} 1,4158. Найдено MR 49,13, вычислено 49,43.

Найдено %: С 49,53; 49,38; Н 12,21; 12,28
 $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Si}_2$. Вычислено %: С 49,31; Н 12,33

Получение пентаметилэтоксидисиланметана. К предварительно приготовленному раствору алкоголята натрия из 5 г натрия и 125 мл абсолютного спирта добавлялось 20 г пентаметилдисилан-

метана. Сразу после добавления пентаметилдисиланметана начиналась реакция образования пентаметилоксидисиланметана, сопровождавшаяся выделением водорода:



Для окончания реакции смесь нагревалась до кипения. По выделении водорода через охлажденную до комнатной температуры реакционную массу пропускался углекислый газ до полной нейтрализации алкоголята натрия. Выпавший осадок натрийэтилкарбоната отделялся на центрифуге и спиртовый раствор разгонялся. Получено 23 г (выход 88%) вещества с т. кип. 161—161,5° при 760 мм, соответствующего пентаметилоксидисиланметану: d_4^{20} 0,8102; n_D^{20} 1,4169; найдено MR 58,97, вычислено 59,19.

Найдено %: С 50,31; 50,34; Н 11,42; 11,59
 $\text{C}_8\text{H}_{22}\text{OSi}_2$. Вычислено %: С 50,53; Н 11,58

Получение пентаметилоксидисиланметана. К 75 мл 5% спиртовой щелочи (KOH) добавлялось 15 г пентаметилдисиланметана. Образование пентаметилоксидисиланметана, сопровождающееся выделением водорода, протекало в течение нескольких часов при комнатной температуре, после чего смесь нагревалась до кипения до полного прекращения выделения водорода. По охлаждении реакционная масса нейтрализовалась пропусканием углекислого газа и разбавлялась водой.

Из верхнего слоя после промывки водой было выделено 17 г продукта, разгонка которого в вакууме дала следующие основные фракции:

Фракция 50—52° (5 мм), отвечающая пентаметилоксидисиланметану; получено 6 г (выход 36%); d_4^{20} 0,8464; n_D^{20} 1,4318; найдено MR 49,56, вычислено 49,71.

Найдено %: С 44,37; 44,45; Н 11,12; 11,20
 $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$. Вычислено %: С 44,44; Н 11,11

Фракция 93—94° (3,5 мм), отвечающая димеру пентаметилоксидисиланметана; получено 5 г (выход 31%); d_4^{20} 0,8359; n_D^{20} 1,4340; найдено MR 95,36, вычислено 95,96.

Найдено %: С 46,96; 46,82; Н 11,15; 11,19
 $\text{C}_{12}\text{H}_{34}\text{OSi}_4$. Вычислено %: С 47,06; Н 11,11

Найдено мол. вес 299,5; 310,8; 316,2 (средн. 308,8), вычислено мол. вес 306.

Пентаметилоксидисиланметан при перегонке (760 мм) разлагается с выделением воды и образованием димера. Димер пентаметилоксидисиланметана с выходом более 90% получался нами по описанной методике при условии нейтрализации реакционной массы концентрированной соляной кислотой.

В реакцию было взято пентаметилдисиланметана 28 г (0,2 моля) и 10% спиртового раствора KOH 125 мл. Получено 28 г (выход 94%) димера пентаметилоксидисиланметана с т. кип. 93—94° (3,5 мм), 236—237° (760 мм); d_4^{20} 0,8359; n_D^{20} 1,4340.

В табл. 1 приводятся некоторые физико-химические показатели 2,2,4-триметилпентана в сопоставлении с его кремнийсодержащим аналогом.

Таблица 1

Формула соединения	Т. кип. в °Ц и давл. в мм рт. ст.	Т. пл. в °Ц	d_4^{20}	n_D^{20}
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	99,23/760	—107,3	0,69196	1,3914
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{CH}_2 - \text{SiH} - \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	119,7/751	—123	0,7454	1,4158

В табл. 2 приводятся физико-химические свойства полученного нами линейного тетрамера с силоксаноглеродной цепью в сопоставлении с описанными в литературе кремнийорганическими аналогами.

Таблица 2

Формула соединения	Т. кип. в °Ц и давл. в мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	Вязкость в сантипуазах при 20°
$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ & & & & & & \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{CH}_2 - \text{Si} - \text{CH}_2 - \text{Si} - \text{CH}_2 - \text{Si} - \text{CH}_3 & (6) & & & & & \\ & & & & & & \\ \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \end{array}$	259/760	0,8245	1,4552	3,590
$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ & & & & & & \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{CH}_2 - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{CH}_2 - \text{Si} - \text{CH}_3 & & & & & & \\ & & & & & & \\ \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \end{array}$	236—237/760	0,8359	1,4340	2,740
$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ & & & & & & \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{CH}_2 - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{CH}_3 & (7) & & & & & \\ & & & & & & \\ \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \end{array}$	132—133/55	0,845	1,4141	—
$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ & & & & & & \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{CH}_3 & (8) & & & & & \\ & & & & & & \\ \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \end{array}$	194/760	0,8536	1,3895	1,410

Физико-химическая характеристика кремнийуглеводорода пентаметилдисиланметана в сравнении с его аналогом 2,2,4-триметилпентаном нами изучается.

Поступило
13 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, В. И. Зеткин, ДАН, **82**, № 6 (1952).
² Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, В. И. Зеткин, Тр. МНИ им. Губкина, в. 13 (1953). ³ Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, О. П. Соловова, ДАН, **93**, № 2 (1953). ⁴ А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, А. А. Щербакова, ДАН, **86**, № 3 (1952). ⁵ Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, Ф. Ф. Мачус, ДАН, **96**, № 5 (1954). ⁶ L. H. Sommer, F. A. Mitch, G. M. Goldberg, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2746 (1949). ⁷ В. А. Bluestein, *ibid.*, **70**, 3068 (1948).
⁸ D. F. Wilcock, *ibid.*, **68**, 691 (1946).