

Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ, В. Ф. МИРОНОВ,
В. А. ПОНОМАРЕНКО и Е. А. ЧЕРНЫШЕВ

ХЛОРИРОВАНИЕ АЛКИЛСИЛАН- И ДИСИЛАНХЛОРИДОВ И АЛКИЛИРОВАНИЕ ОБРАЗУЮЩИМИСЯ ГАЛОГЕНИДАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В обычных условиях хлористый сульфурил не хлорирует $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ и CH_3SiCl_3 (¹⁻³). Затруднения в хлорировании CH_3SiCl_3 Уитмор (²) объяснил дезактивирующим влиянием — SiCl_3 -группы. Этот вывод находит свое подтверждение также в характере хлорирования SO_2Cl_2 этилтрихлорсилана, при котором β -хлорэтилтрихлорсилана образуется в 2,5 раза больше, нежели α -изомера (²).

Позднее было показано, что дезактивирующее влияние — SiCl_3 и $\equiv\text{SiCl}$ легко устраняется повышением температуры хлорирования путем добавления инертных высококипящих растворителей. Триметилхлорсилан удалось прохлорировать SO_2Cl_2 в среде хлорбензола (³), и даже CH_3SiCl_3 незначительно хлорируется в *o*-дихлорбензоле (⁴). Фотохимическое хлорирование CH_3SiCl_3 хлором в жидкой фазе приводит практически только к $\text{Cl}_3\text{CSiCl}_3$ (⁴). В этих же условиях $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ хлорируется до монохлорзамещенного на 33%, а остальное падает на полигалогениды (⁵). Фотохимическое хлорирование CH_3SiCl_3 и $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ хлором в паровой фазе и с выводом продуктов хлорирования привело к образованию монохлорзамещенных: $\text{ClCH}_2\text{SiCl}_3$ с выводом в 22% (⁶) и $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ с выходом в 74% (¹). Недавно В. А. Пономаренко и В. Ф. Мироновым (⁷) было показано, что хлорирование в простом приборе $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ и даже CH_3SiCl_3 с выводом продуктов хлорирования от дальнейшего соприкосновения с хлором может быть проведено с высокими выходами монохлорзамещенных: $\text{ClCH}_2\text{SiCl}_3$ был получен с выходом более 50%, а $(\text{CH}_3)_2\text{SiClCH}_2\text{Cl}$ и $\text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ с выходами более 75%. В аналогичных условиях хлорируется также и гексаметилдисилоксан (^{6, 12}). В настоящем исследовании хлорирование в основном в жидкой фазе хлором с выводом продуктов хлорирования было распространено на $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$, $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{SiCl}_3$ и $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$. Установлено, что $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$ хлорируется до α - и β -хлорэтилтрихлорсиланов, получающихся с выходом ~90% при отношении α - к β -изомеру как 1:1,6—1,8.

Бис(трихлорсилил)метан хлорируется до моно- и дихлорида, получающихся в отношении 1:1. Интересно отметить, что $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{SiCl}_3$ хлорируется, так же и SO_2Cl_2 , преимущественно до дихлорида. Очевидно таким образом, что дезактивирующее влияние даже 2 групп — SiCl_3 легко преодолевается повышенной температурой хлорирования, являющейся в процессе хлорирования SO_2Cl_2 решающим фактором. Бис(трихлорсилил)этан в аналогичных условиях хлорируется SO_2Cl_2 уже преимущественно до монохлорида. Моно- и дихлориды бис(трихлорсилил)метан- и 1,2-этана являются бесцветными не дымящими на воздухе соединениями, перегоняющимися под атмосферным давле-

нием без разложения. Свойства CCl_3Si_2 в сопоставлении со свойствами его аналогов приведены в табл. 1.

Полученные α - и β -кремнегалогениды использовались нами в реакции Фриделя — Крафтса в присутствии AlCl_3 . В химии кремнеорганических соединений алкилирование при помощи хлористого алюминия до последнего времени представлялось мало перспективным

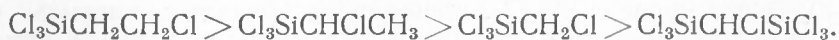
Таблица 1

	Т. кип. в °С	Давл. в мм рт. ст.	Т зам. в °С
$\text{Cl}_3\text{CCCl}_2\text{CCl}_3 \dots$	268	—	+160
$\text{Cl}_3\text{SiCCl}_2\text{SiCl}_3 \dots$	227,5	756	— 8
$\text{Cl}_3\text{SiSiCl}_2\text{SiCl}_3 \dots$	215	—	— 67

вследствие склонности его разрывать связь $\text{Si} - \text{C}$. Эвисон и Киплинг⁽⁸⁾ пытались алкилировать $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ в присутствии AlCl_3 бромистым этилом, но выделили лишь $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$. Недавно А. Я. Якубович и Г. В. Моцарев⁽⁹⁾ показали, что и в $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ разрыв связи $\text{Si} - \text{C}$ под влиянием AlCl_3 проходит количественно уже при 35°. Что касается β -кремнегалогенидов, то и они казались мало пригодными кремнеалкилирующими агентами вследствие β -распада⁽¹⁰⁾.

Однако недавно появилось сообщение⁽¹¹⁾ об успешном использовании α - и β -хлорэтилтрихлорсиланов при кремнеалкилировании бензола. Нами проведено кремнеалкилирование различными α - и β -кремнегалогенидами не только бензола, но и толуола и хлорбензола и показана относительная подвижность в этой реакции галогена, стоящего при углероде, в зависимости от строения кремнегалогенида. Оказалось, что α - и β -кремнегалогениды резко различаются по своей активности в реакции Фриделя — Крафтса. При кремнеалкилировании бензола $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ выделение HCl начиналось лишь при 80°. Для окончания реакции (прекращение выделения HCl) требовалось 80—100 час. Выход бензилтрихлорсилана составлял 62% на невозвращенный α -хлорид, которого в реакцию вошло всего 30%. Кремнеалкилирование хлорбензола проходило при еще более высоких температурах 120—130° при выходе продукта в 40—45%. При использовании $\text{Cl}_3\text{SiCHClSiCl}_3$ в конденсации с бензолом дезактивирующее влияние двух — SiCl_3 -групп на подвижность галогена в α -положении проявлялось еще более сильно. Реакция при 80—90° за 67 час. не прошла и бис(трихлорсилил)хлорметан был количественно получен обратно. Кремнеалкилирование вторичным α -хлоридом $\text{Cl}_3\text{SiCHClCH}_3$ вследствие большей подвижности связи $\text{C} - \text{Cl}$ проходило уже легче. Процент вступившего в реакцию α -хлорида составил 65% при 60% выходе продукта конденсации. β -Кремнегалогениды в противоположность α -галогенидам отличаются чрезвычайно высокой реакционной способностью в реакциях алкилирования. β -Хлорэтилтрихлорсилан в присутствии AlCl_3 алкилировал бензол и толуол с выходами 55—65% уже при комнатной температуре. Для окончания реакции требовалось 30—35 час. β -Кремнегалогениды вступают в реакцию полностью, причем β -распада не наблюдалось.

Таким образом, исследованные кремнегалогениды по активности в реакции Фриделя — Крафтса можно расположить в следующий ряд:



Необходимо отметить также, что AlCl_3 не вызывает разрушения связи $\text{Si} - \text{C}$ ни в исходных кремнегалогенидах, ни в полученных бензил- и β -фенилэтилтрихлорсиланах. Однако удаление AlCl_3 после реакции хлорокисью фосфора резко сокращает смолообразование при перегонке и повышает выход целевого продукта.

Экспериментальная часть

α -Хлорэтилтрихлорсилан $\text{Cl}_3\text{SiCHClCH}_3$. (I)

β -Хлорэтилтрихлорсилан $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$. (II)

В колбу ранее описанного прибора (7) было загружено 376 г этилтрихлорсилана (т. кип. 128—129°). Хлорирование продолжалось, пока температура жидкости в колбе не достигла 135,5°, на что потребовалось 17 час. Разгонкой на колонке выделено 64 г этилтрихлорсилана, 101 г α -хлорэтилтрихлорсилана (т. кип. 136,4°, d^{24}_4 1,377) и 183 г β -хлорэтилтрихлорсилана (т. кип. 151°). Всего получено 328 г α - и β -хлорэтилтрихлорсиланов, или 86% в расчете на невозвращенный этилтрихлорсилан.

Бис(трихлорсилил)хлорметан $\text{Cl}_3\text{SiCHClSiCl}_3$. (III)

Бис(трихлорсилил)дихлорметан $\text{Cl}_3\text{SiCCl}_2\text{SiCl}_3$. (IV)

а) Хлорирование хлором. В колбу того же прибора загружено 303 г бис(трихлорсилил)метана. За 17 час. хлорирования температура в колбе поднялась до 208°. Выделено на колонке 87 г исходного $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{SiCl}_3$ и 97 г бис(трихлорсилил)хлорметана (т. кип. 210,5—211,2° (757 мм); d^{27}_4 1,644)

Найдено %: Н 0,37; 0,28; С 3,77; 3,56; Si 17,67; 17,79; Cl 78,05; 78,53
 CHCl_2Si_2 . Вычислено %: Н 0,32; С 3,78; Si 17,68; Cl 78,21

и 74 г бис(трихлорсилил)дихлорметана (т. кип. 227,5° (756 мм); d^{26}_4 1,694).

Найдено %: Н 0; 0; С 3,47; 3,68
 CCl_2Si_2 . Вычислено %: Н 0; С 3,41

б) Хлорирование хлористым сульфуром. Смесь из 141 г бис(трихлорсилил)метана, 80 г хлористого сульфурилы и 0,5 г перекиси бензоила подогревается до начала кипения (выделение SO_2 и HCl), которое поддерживалось 31 час с перерывами на ночь и двукратным добавлением свежей перекиси бензоила еще по 0,5 г. Перегонкой на колонке выделено 7 мл SO_2Cl_2 , 89 г исходного бис(трихлорсилил)метана, 4 г бис(трихлорсилил)хлорметана (т. кип. 208—215°, выход 6,8%) и 27 г бис(трихлорсилил)дихлорметана (т. кип. 226—227,5°, выход 41,5%). Если учитывать переходные фракции, то общий выход хлорированных продуктов достигает ~70%.

1,2-бис(трихлорсилил)хлорэтан $\text{Cl}_3\text{SiCHClCH}_2\text{SiCl}_3$. (V)

Смесь из 169 г 1,2-бис(трихлорсилил)этана, 80 г SO_2Cl_2 и 0,6 г перекиси бензоила при нагревании до 80° начинает выделять газы в течение 4 час. Разгонкой выделено 75 г 1,2-бис(трихлорсилил)хлорэтана (т. кип. 224—227°, n^{20}_D 1,4910, d^{20}_4 1,5780, MR_D найдено 60,82, вычислено 61,05, выход ~40%).

Найдено %: Н 1,09; 1,03; С 7,33; 7,17; Si 16,87; 16,92; Cl 75,64; 75,23
 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{Si}_2$. Вычислено %: Н 0,91; С 7,25; Si 16,94; Cl 74,90

Бензилтрихлорсилан $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SiCl}_3$. (VI)

В колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещено 60 г (0,3 мол.) хлорметилтрихлорсилана, 8,5 г (0,06 мол.) AlCl_3 и 95 г бензола. Реакционная смесь кипятилась при сильном размешивании 80—100 час. до прекращения выделения HCl .

Для удаления $AlCl_3$ к смеси добавлялось 0,06 мол. $POCl_3$ и 100 мл гептана. Осадок отфильтровывался и фильтрат разгонялся. Выделено 41,8 г хлорметилтрихлорсилана (т. кип. $116-117,5^\circ$) и 13,8 г бензилтрихлорсилана (выход 62%, т. кип. $213-214^\circ$ (756 мм), n_D^{20} 1,5252, d_4^{20} 1,2796). В колбе $\sim 2,5$ г смолообразного остатка.

Таблица 2

№№	Соединения	Т. кип. в °Ц	Давл. в мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %	Исходные вещества		Вещ-во I, вступив- шее в ре- акцию, в %
							I	II	
1	$Cl_3SiCH_2C_6H_5$	213—214	756	1,5252	1,2796	62	Cl_3SiCH_2Cl	C_6H_5	30
2	$Cl_3SiCH_2C_6H_4Cl$	103—104	10	1,5395	1,3608	45	Cl_3SiCH_2Cl	C_6H_4Cl	35
3	$Cl_3SiCH(CH_3)C_6H_5$	225—228	753	1,5210	1,2425	65	$Cl_3SiCH(CH_3)Cl$	C_6H_5	60
4	$Cl_3SiCH_2CH_2C_6H_5$	93—96	3	1,5185	1,2397	65	$Cl_3SiCH_2CH_2Cl$	C_6H_5	100
5	$Cl_3SiCH_2CH_2C_6H_4CH_3$	121,5—122	13	1,5178	1,2429	55	$Cl_3SiCH_2CH_2Cl$	C_6H_4Cl	100

Остальные реакции кремнеалкилирования проводились в аналогичных условиях примерно с теми же пропорциями реагентов. Результаты приведены в табл. 2. Для соединений №№ 2 и 4 сделаны анализы*.

Найдено %: Si 10,47; 10,73

№ 2. $C_7H_6Cl_4Si$. Вычислено %: Si 10,83

Найдено %: C 40,72; 40,46; H 3,86; 3,68; Cl 44,50; 43,53; Si 11,67; 11,98

№ 4. $C_8H_9Cl_3Si$. Вычислено %: C 40,33; H 3,79; Cl 44,12; Si 11,76

Поступило
31 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. D. Roberts, S. Dev, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1879 (1951); J. D. Roberts, R. H. Mazur, *ibid.*, **73**, 2509 (1951). ² L. H. Sommer, F. C. Whitmore, *ibid.*, **68**, 485 (1946). ³ J. J. McBride, H. C. Beachell, *ibid.*, **70**, 2532 (1948). ⁴ C. Tamborski, H. W. Post, J. Org. Chem., **17**, 1400 (1952). ⁵ F. C. Whitmore, L. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc., **68**, 481 (1946). ⁶ J. L. Speier, Англ. пат. 629719; Chem. Abstr., **44**, 3518 (1950); Англ. пат. 629491; Chem. Abstr., **44**, 5899 (1950); Ам. пат. 2510149; Chem. Abstr., **44**, 8362 (1950). ⁷ В. А. Пономаренко, В. Ф. Миронов, ДАН, **94**, 485 (1954). ⁸ W. C. Evison, F. C. Kipping, J. Chem. Soc., 2774 (1931). ⁹ А. Я. Якубович, Г. В. Моцарев, ЖОХ, **23**, 771 (1953). ¹⁰ L. H. Sommer, D. L. Bailey, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2869 (1948). ¹¹ G. H. Wagner, D. L. Bailey, et al., Ind. Eng. Chem., **45**, № 2, 367 (1953). ¹² К. А. Андрианов, Я. И. Миндлин, Н. С. Лезнов, ДАН, **94**, 873 (1954).

* Анализы проведены лабораторией микроанализа ИОХ АН СССР.