

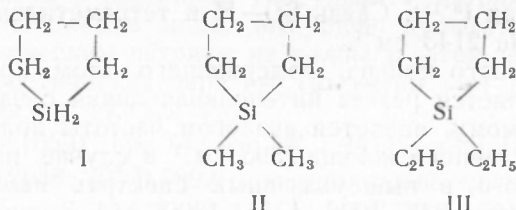
А. Ф. ПЛАТЭ, Н. А. МОММА и Ю. П. ЕГОРОВ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ КРЕМНЕУГЛЕВОДОРОДОВ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 9 IV 1954)

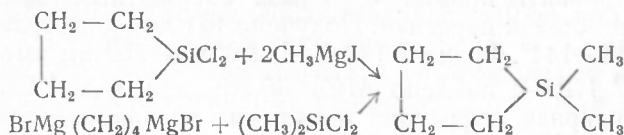
За последние годы синтезировано большое число различных кремнеуглеводородов. Однако число работ, посвященных синтезу циклических кремнеуглеводородов, весьма мало. Так, описано получение следующих кремнеуглеводородов с одним атомом кремния в цикле: диметилпентаметиленсилана (1), диметил- и диэтилтетраметиленсиланов (2) и двух спиранов — дипентаметиленсилана и пентаметилентетраметиленсилана (3). Попытки получить трехчленный (4) или четырехчленный (5) цикл, содержащие атом кремния, потерпели неудачу.

В настоящей работе впервые получен тетраметиленсилан (I) — представитель пятичленных циклических кремнеуглеводородов, содержащий один атом кремния в цикле. Чтобы уточнить константы и исследовать спектры комбинационного рассеяния света, также получены диметил- и диэтилтетраметиленсиланы (II, III).

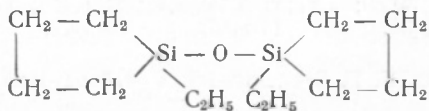


Тетраметиленсилан получен следующим путем. Действием четыреххлористого кремния на тетраметилендимагниибромид с выходом 32—39% получен дихлортетраметиленсилан, который при кипячении с гидридом лития в диизоамиловом эфире был прогидрирован (выход 27%) в тетраметиленсилан; его строение подтверждено спектром комбинационного рассеяния света (см. ниже).

Диметил- и диэтилтетраметиленсиланы получены через дихлортетраметиленсилан (см. выше) взаимодействием с иодистым метилмагнием (или, соответственно, бромистым этилмагнием) с выходом 42—45%. Диметилтетраметиленсилан был получен также с меньшим выходом (26%) из тетраметилендимагниибромид и дихлордиметилсилана:



При синтезе диэтилтетраметиленсилана в качестве побочного продукта получен (выход 6%) симм. диэтилдитетраметилендисилоксан



Сравнение констант синтезированных кремнеуглеводородов с константами соответственных циклопентановых углеводородов (^{6, 7, 8}) (табл. 1) показывает, что при замене атома углерода в циклопентановом кольце на атом кремния наблюдается повышение температуры кипения, показателя преломления и удельного веса.

Таблица 1

Сравнение физических констант полученных циклических кремне углеводородов с константами соответственных циклопентановых углеводородов

Соединение	Т. кип. в °C при 760 мм	n_D^{20}	d_4^{20}
Циклопентан	49,26	1,40645	0,74538
Тетраметиленсилан	72,2—72,3	1,44872	0,8065
1,1-Диметилциклопентан	87,85	1,41356	0,75448
Диметилтетраметиленсилан	106,0—106,1	1,43487	0,7938
1,1-Диэтилциклопентан	150,7	1,4388	0,8027
Диэтилтетраметиленсилан	164,1—164,2	1,45312	0,8256

Сопоставление частот в спектрах комбинационного рассеяния полученных циклических кремнеуглеводородов и сравнение их с данными по спектрам кремнеуглеводородов с открытой цепью (⁹) позволяют подтвердить строение полученных соединений. Наличие кремния определяется частотами 685 см⁻¹ в (I), 598 см⁻¹ в (II), 582 см⁻¹ в (III) (связи Si—C), а также всегда присутствующей в сила-

нах деформационной частотой (H—C—Si) 1414 см⁻¹. Можно отметить частоты 695 и 1254 см⁻¹ у диметилтетраметиленсилана и частоты 740, 970, 1005, 1228 и 1456 см⁻¹ у диэтилтетраметиленсилана. Указанные частоты наблюдались при аналогичных группах (CH₃ и C₂H₅) у атома кремния в работах (⁹⁻¹²). Связь Si—H в тетраметиленсилане (I) имеет обычное значение 2143 см⁻¹.

Для пятичленного кольца, содержащего атом кремния, наиболее характерным является резкая интенсивная линия с частотой 852 см⁻¹, которая, повидимому, является аналогом частоты полносимметричного колебания пятичленного кольца (895 см⁻¹ в случае пятичленных цикланов). Кроме того, в вышеуказанных спектрах наблюдаются также устойчивые частоты 945, 1022, 1151, 1200 см⁻¹.

Экспериментальная часть

Дихлортетраметиленсилан. К 53,4 г Mg (2,2 г-ат.) в 150 мл абсолютного эфира добавлено в токе азота при 23—29° 185,6 г (0,86 мол.) тетраметиленбромида в 200 мл эфира. Чтобы вызвать начало реакции, добавлено 2 мл C₂H₅Br. Смесь кипятилась в течение 5 час., затем, после охлаждения, медленно добавлено 146,2 г (0,86 мол.) SiCl₄ в 300 мл эфира при 8—10°. Продукт реакции нагревался 7 час. при температуре кипения эфира. Затем эфир был отогнан и смесь нагрета 1 час при 70—80°, после чего эфир прилит обратно, осадок (магниевые соли) отфильтрован и промыт 3—4 раза абсолютным эфиром. После отгонки эфира остаток перегнан. Получено 46 г дихлортетраметиленсилана с т. кип. 138—144°. Фракция 140,5—143,0° при 752 мм имела свойства: n_D^{20} 1,4630; d_4^{20} 1,1854; найдено MR_D 36,03; для C₄SiH₈Cl₂ вычислено 36,67. Молекулярная рефракция вычислена по инкрементам для связей различных атомов с кремнием (¹³). Опыт повторен несколько раз, всего получено 176,2 г хлорида с выходом 32—39%*.

Найдено %: C 30,80; 31,17; H 5,44; 5,45; Si 17,10; 17,89; Cl 44,98; 45,38
C₄SiH₈Cl₂. Вычислено %: C 30,9; H 5,16; Si 18,0; Cl 45,8

* Анализы проводились Е. Г. Березницкой в лаборатории микроанализа ИОХ АН СССР.

Литературные данные ⁽²⁾ для дихлортетраметилсилана, полученного с выходом 16,5%: т. кип. 141°; n_D^{20} 1,4651; d_{20} 1,1505.

Тетраметилсилан (I). В колбу загружено 51,7 г дихлорида, 16 г гидрида лития и 50 мл диизоамилового эфира. Колба присоединена к ректификационной колонке эффективностью 25 теоретических тарелок и смесь кипятилась 70—75 час., причем в интервале 67—80° медленно отгонялся тетраметилсилан; временами добавлялся гидрид лития (еще 14,5 г). Отогнанный тетраметилсилан повторно перегнан на той же колонке. Получено 6,5 г (выход 27%).

Т. кип. 70,7—70,8°/733,5 мм; n_F^{20} 1,45529; n_D^{20} 1,44872; n_C^{20} 1,44584; n_D^{25} 1,44582; d_4^{20} 0,8065; d_4^{25} 0,8011; относительная дисперсия ω 21,06; удельная дисперсия S 117,1. Найдено MR_D^{20} 28,65, MR_D^{25} 28,68; вычислено для C_4SiH_{10} MR_D 28,67.

Найдено %: С 56,26; 56,49; Н 11,93; 11,88; Si 32,07; 32,05
 C_4SiH_{10} . Вычислено %: С 55,74; Н 11,70; Si 32,56

Тетраметилсилан не воспламеняется на воздухе, не взаимодействует с водой при комнатной температуре, но моментально разлагается концентрированной серной кислотой.

Диметилтетраметилсилан (II). А. К иодистому метилмагнию (из 24,3 г Mg (1 г-ат.) и 142 г (1 мол.) CH_3I) в абсолютном эфире добавлено в токе азота 65 г (0,42 мол.) дихлортетраметилсилана в 200 мл эфира. Смесь нагрета 7 час. при температуре кипения эфира и после отгонки эфира 1 час при 80°. Затем эфир прилит обратно, магниевые соли разложены 3—4% H_2SO_4 , эфирный слой отделен, а водный экстрагирован 4 раза эфиром. После отгонки эфира остаток перегнан, т. кип. 90—109°. Вещество 2 раза взбалтывалось с конц. H_2SO_4 , затем с раствором тиосульфата натрия и этаноламином для удаления следов иода, высушено сульфатом натрия, перегнано над металлическим натрием из колбы, а затем на колонке эффективностью 25 теоретических тарелок. Получено 21,4 г диметилтетраметилсилана (выход 44,8%).

Т. кип. 104,9—105,0° при 742 мм; n_F^{20} 1,44117; n_D^{20} 1,43487; n_C^{20} 1,43212; n_D^{25} 1,43226; d_4^{20} 0,7938; d_4^{25} 0,7892; относительная дисперсия ω 20,81; удельная дисперсия S 114,0. Найдено MR_D^{20} 37,54; MR_D^{25} 37,56; для C_6SiH_{14} вычислено MR_D 37,41.

Найдено %: С 63,27; 63,18; Н 12,22; 12,44; Si 24,58; 24,77
 C_6SiH_{14} . Вычислено %: С 63,08; Н 12,35; Si 24,56

При хроматографировании диметилтетраметилсилана с применением в качестве адсорбента силикагеля константы (n_D и d) его остались без изменения. Литературные данные ⁽¹⁾: т. кип. 105°; n_D^{20} 1,5330; d_{20} 0,7931. Таким образом, для препарата Кумада приведен значительно более высокий показатель преломления, чем тот, который имеет полученный нами препарат.

Б. К тетраметилендимагнийбромиду (из 35 г (1,4 г-ат.) Mg и 137,6 г (0,63 мол.) $(CH_2)_4Br_2$) в эфире добавлено 90,3 г (0,53 мол.) дихлордиметилсилана в 150 мл эфира в токе азота при 1—2°. Смесь кипятилась 10 час., после чего эфир был отогнан и остаток нагрет 7 час. при 70°. Далее диметилтетраметилсилан выделялся, как и в предыдущем случае. Выход 26,2%.

Диэтилтетраметилсилан (III). Получен по методу А, описанному для диметилтетраметилсилана, исходя из 42,5 г (0,27 мол.) дихлортетраметилсилана, 18,3 г (0,75 г-ат.) Mg и 81,7 г (0,75 мол.) C_2H_5Br . Выход 16,6 г (42%). Препарат перегнан на той же колонке в вакууме. Т. кип. 81,3—81,4° при 63,5 мм; 164,1—164,2° при 760 мм; n_F^{20} 1,45938; n_D^{20} 1,45312; n_C^{20} 1,45033; n_D^{25} 1,45072; d_4^{20} 0,8256

d_4^{25} 0,8215; относительная дисперсия ω 19,98; удельная дисперсия S 109,6. Найдено MR_D^{20} 46,60; MR_D^{25} 46,61; для C_8SiH_{18} вычислено MR_D 46,67.

Найдено %: C 67,70; 67,77; H 12,60; 12,85; Si 19,55; 19,75
 C_8SiH_{18} . Вычислено %: C 67,53; H 12,75; Si 19,72

Литературные данные для диэтилтетраметиленилсана (¹): т. кип. 159—161°; n_D^{20} 1,4471; d_{20} 0,8256.

Диметил- и диэтилтетраметиленилсаны представляют собой бесцветные жидкости с приятным камфарным запахом.

При синтезе диэтилтетраметиленилсана была получена вышекипящая фракция, которая после перегонки на колонке имела свойства: т. кип. 140,5—141,0° при 34 мм; n_D^{20} 1,4641; d_4^{20} 0,9280; мол. вес (криоскоп. в бензоле) 236,0; 241,6. Найдено MR_D 72,11; для $C_{12}Si_2H_{26}O$ вычислено MR_D 72,44; мол. вес 242,45.

Найдено %: C 59,87; 59,86; H 19,85; 11,00; Si 22,21; 22,50; O 7,07; 6,64
 $C_{12}Si_2H_{26}O$. Вычислено %: C 59,44; H 10,81; Si 23,15; O 6,60

Таким образом, это соединение представляет собой симм. диэтилтетраметиленилдисилоксан.

Спектры комбинационного рассеяния света. Методика получения спектров комбинационного рассеяния обычная и описана ранее (⁹); интенсивности в максимуме линий μ указаны в шкале, в которой интенсивность линии 802 cm^{-1} циклогексана принята за 250 единиц. Точность измерений составляет 15%.

Тетраметиленилсан (I). $\Delta\nu$ cm^{-1} : 287 (25 ш), 373 (5), 397 (5), 565 (15 ш), 634 (8), 664 (20), 685 (90), 763 (5), 852 (35 р), 936 (15), 945 (15), 1022 (10), 1080 (5), 1151 (5), 1200 (8), 1247 (15 ш), 1414 (15), 1456 (15), 2143 (120 ш), 2852 (30), 2872 (10), 2900 (35 ш), 2938 (60), 2953 (30 р).

Диметилтетраметиленилсан (II). $\Delta\nu$ cm^{-1} : 175 (30 фон), 209 (35 фон), 225 (5 фон), 250 (5), 399 (50), 539 (7), 598 (110), 645 (8), 668 (12), 695 (8), 716 (8), 781 (2 ш), 852 (28 р), 945 (12), 1022 (12), 1075 (8), 1151 (3), 1200 (3), 1251 (15), 1278 (2), 1319 (2), 1359 (1,5), 1414 (14), 1452 (12), 2853 (60), 2870 (15), 2898 (130), 2937 (130), 2963 (70).

Диэтилтетраметиленилсан (III): $\Delta\nu$ cm^{-1} : 160 (10 ш), 294 (4 ш); 582 (50 ш), 635 (2 ш), 708 (2), 740 (6), 780 (1 ш), 852 (25 р), 945 (12), 970 (7), 1005 (5), 1022 (10), 1078 (5), 1156 (5), 1200 (3), 1228 (10), 1250 (10), 1296 (2), 1359 (1), 1414 (20 ш), 1456 (20 ш), 2852 (25), 2878 (70), 2885 (70), 2903 (25), 2936 (90), 2952 (20).

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

Получено
9 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Bygden, Ber., 48, 1236 (1915). ² Makoto Kumada, J. Inst. Polytech. Osaka City, Univ. Ser. C, № 1, 11—18 (1951); Chem. Abstr., 46, 6083 ed. (1952). ³ R. West, E. G. Rochow, Naturwiss., 40, № 4, 142 (1952). ⁴ I. D. Roberts, Sukh Dey, J. Am. Chem. Soc., 73, 1879 (1951). ⁵ R. R. Widdowson, J. Chem. Soc., 958 (1926). ⁶ Selected values of properties of hydrocarbons, Nat. Bureau Stand. USA, 1947. ⁷ A. F. Forziati, F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand., 43, 473 (1949). ⁸ Н. М. Кижнер, ЖРХО, 43, 1149 (1911). ⁹ Ю. П. Егоров, П. А. Бажулин, ДАН, 88, № 4, 647 (1953). ¹⁰ А. Колесова, Э. В. Кухарская, Д. Н. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 294 (1953). ¹¹ T. Shimouchi, I. Tsuchiya, Y. Mikawa, J. Chem. Phys., 18, 1306 (1950). ¹² H. Murata, R. Okawara, T. Watase, ibid., 18, 1308 (1950). ¹³ E. L. Warlick, J. Am. Chem. Soc., 68, 2456 (1946).