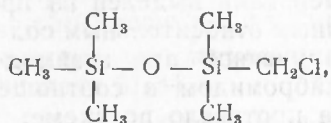


Н. С. НАМЕТКИН, академик А. В. ТОПЧИЕВ и Л. С. ПОВАРОВ

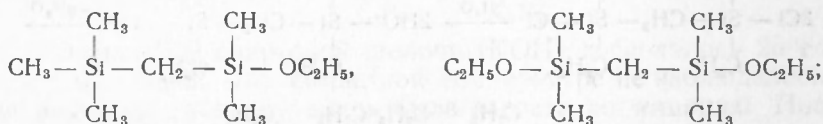
СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ С СИЛОКСАНОУГЛЕРОДНОЙ ЦЕПЬЮ ИЗ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ХЛОРИСТОГО МЕТИЛЕНА С КРЕМНИЕМ

Описанные в оригинальной литературе методы получения кремнийорганических соединений с силоксаноглеродными звеньями основаны на превращениях хлорметильного радикала, связанного с атомом кремния ($\text{—Si—CH}_2\text{Cl}$). Блюштейн ⁽¹⁾ описал некоторые полимерные соединения с силоксаноглеродной цепью, получив их, исходя из пентаметилхлорметилдисилоксана:



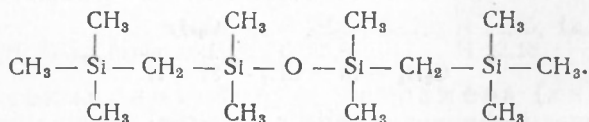
через соответствующее магнийорганическое соединение.

Годвин, Болдуин и Мак-Грегор ⁽²⁾, подвергая конденсации с металлическим натрием диметилхлорметилэтоксисилан и алкилэтоксисиланы, синтеризовали пентаметилэтоксидисиланметан и тетраметилдиэтоксидисиланметан:



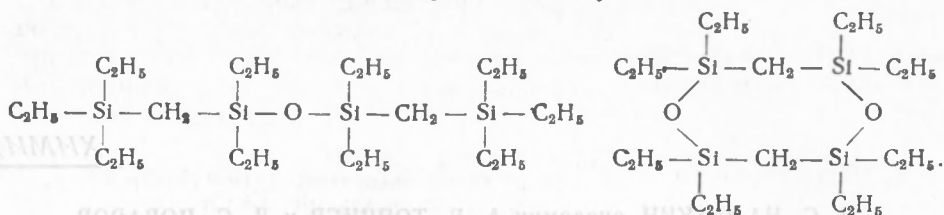
гидролизом последних авторы получили соединения с силоксаноглеродной цепью.

В предыдущем сообщении ⁽³⁾ нами описывался новый способ получения соединений с чередующимися силоксановыми звеньями и углеродными атомами из продуктов реакции хлористого метилена с кремнием. При взаимодействии пентахлордисиланметана был получен пентаметилдисиланметан, из которого синтезирован тетрамер с силоксаноглеродной цепью



Предлагаемый нами способ позволяет получать кремнийорганические соединения с силоксаноглеродной цепью также и с другими органическими радикалами.

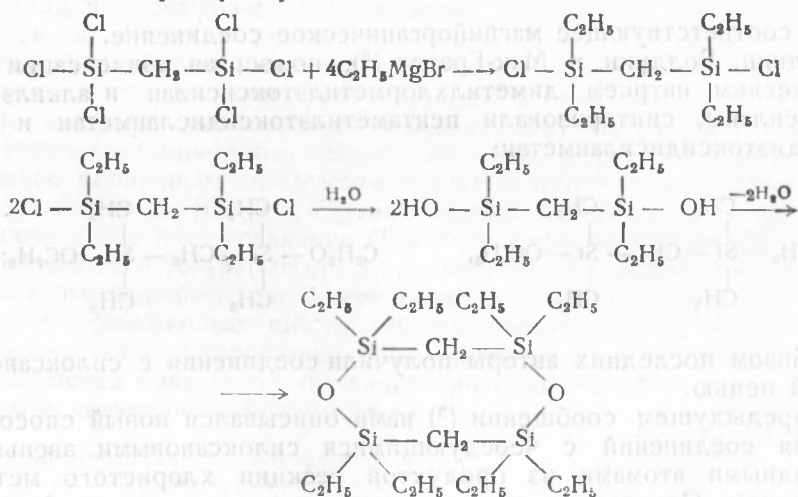
В настоящем сообщении нами описываются линейный и циклический тетрамеры с этильными радикалами у атомов кремния:



Исходным продуктом для получения линейного тетрамера служил пентахлордисиланметан, а для получения циклического — гексахлордисиланметан. При взаимодействии пентахлордисиланметана с этилмагнийбромидом получен пентаэтилдисиланметан, который был подвергнут дальнейшим превращениям.

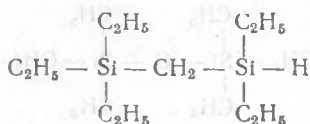
Следует отметить, что замещение водорода (связь S—H) в пентаэтилдисиланметане на этокси- и окси-группы протекает в более жестких условиях, чем в пентаметилдисиланметане. Также в более жестких условиях происходит конденсация пентаэтилоксидисиланметана; если пентаметилоксидисиланметан легко димеризуется с отщеплением воды уже при перегонке, то для димеризации пентаэтилоксидисиланметана требуется, например, продолжительное кипячение с бромисто-водородной кислотой.

Циклический тетрамер нами выделен из продуктов гидролиза смеси соединений с различным относительным содержанием органического радикала и галоида, полученной при взаимодействии гексахлордисиланметана с этилмагнийбромидом в соотношении 1:4. Образование циклического тетрамера протекало по схеме:



Экспериментальная часть

1. Получение пентаэтилдисиланметана

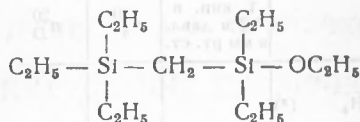


Смесь из 327 г (3,0 моля) бромистого этила, 75 г (0,3 моля) пентахлордисиланметана и 250 мл эфира добавлялась при перемешивании к 73 г (3 моля) магния и 350 мл эфира. По прибавлении всей смеси реакционная масса нагревалась на водяной бане в течение 6 час. и

затем разлагалась 10% соляной кислотой. Эфирный слой промывался, сушился и разгонялся под вакуумом. Получено 59 г (выход 91%) вещества с т. кип. 97° при 8 мм и 232° при 761 мм, соответствующего пентаэтилдисиланметану: d_4^{20} 0,8173; n_D^{20} 1,4554; найдено MR 71,91, вычислено 72,58.

Найдено %: С 61,01; 60,94; Н 12,95; 12,99
 $C_{11}H_{28}Si_2$. Вычислено %: С 61,11; Н 12,96

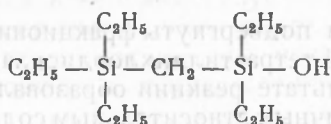
2. Получение пентаэтилэтоксидисиланметана



К предварительно приготовленному раствору алкоголята натрия из 4 г натрия и 125 мл абсолютного этилового спирта добавлялось 20 г пентаэтилдисиланметана. Реакция, сопровождающаяся выделением водорода, при комнатной температуре протекала крайне медленно, ввиду чего смесь нагревалась до кипения. После кипячения в течение нескольких часов выделение водорода прекращалось, что свидетельствовало об окончании реакции. По охлаждении до комнатной температуры через реакционную смесь пропускался углекислый газ до полной нейтрализации алкоголята натрия. Осадок натрийэтилкарбоната отделялся центрифугированием и спиртовой раствор разгонялся. Получено 20 г (выход 85,5%) вещества с т. кип. 107° при 5 мм, соответствующего пентаэтилэтоксидисиланметану: d_4^{20} 0,8611; n_D^{20} 1,4512; найдено MR 81,49, вычислено 81,34.

Найдено %: С 60,04; 60,02; Н 12,39; 12,41
 $C_{13}H_{32}OSi_2$. Вычислено %: С 59,99; Н 12,28

3. Получение пентаэтилоксидисиланметана



К 100 мл 10% спиртовой щелочи (KOH) добавлялось 25 г пентаэтилдисиланметана. При комнатной температуре не наблюдалось выделения водорода, поэтому смесь была нагрета до кипения. После непродолжительного кипячения начал выделяться водород, что свидетельствовало о начале реакции. Реакция протекала при кипячении в течение 10 час., после чего выделение водорода прекратилось. По охлаждении до комнатной температуры смесь нейтрализовалась концентрированной соляной кислотой и разбавлялась водой. Верхний слой был отделен и промыт водой, водный слой экстрагировался серным эфиром, и эфирная вытяжка добавлялась к основному продукту, который подвергался разгонке. Получено 23 г (выход 82,7%) вещества с т. кип. 105° при 3 мм, соответствующего пентаэтилоксидисиланметану: d_4^{20} 0,8914; n_D^{20} 1,4657; найдено MR 72,29, вычислено 72,86.

Найдено %: С 56,73; 56,70; Н 12,25; 12,27
 $C_{11}H_{28}OSi_2$. Вычислено %: С 56,82; Н 12,18

4. Получение линейного тетрамера (димера пентаэтилоксидисиланметана). Пентаэтилоксидисиланметан был количественно превращен в димер путем кипячения с двойным по объему количеством водного раствора бромистого водорода в течение 6 час. Полученный продукт кипел при 145° при 3,5 мм и имел следующие показатели: d_4^{20} 0,8403; n_D^{20} 1,4720; найдено MR 140,60, вычислено 142,26.

Найдено %: С 58,83; 58,94; Н 12,29; 12,26
 $C_{22}H_{64}OSi_4$. Вычислено %: С 59,20; Н 12,68
 Молекулярный вес: найдено 442; 452; вычислено 447

5. Получение циклического тетрамера (димера тетраэтилдиоксидисиланметана). Для получения циклического тетрамера с силоксаноглеродной цепью нами был проведен синтез тетраэтил-

Таблица 1

Формула соединения	Т. кип. в °С и давл. в мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}
$\begin{array}{ccccccc} CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 \\ & & & & & & \\ CH_3-Si-CH_2-Si-O-Si-CH_2-Si-CH_3 \\ & & & & & & \\ CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 \end{array} \quad (*)$	237/760	0,8359	1,4340
$\begin{array}{ccccccc} C_2H_5 & & C_2H_5 & & C_2H_5 & & C_2H_5 \\ & & & & & & \\ C_2H_5-Si-CH_2-Si-O-Si-CH_2-Si-C_2H_5 \\ & & & & & & \\ C_2H_5 & & C_2H_5 & & C_2H_5 & & C_2H_5 \end{array}$	195/3,5	0,8903	1,4720
$\begin{array}{c} CH_2CH_2 \quad CH_2CH_2 \quad (*) \\ \quad \quad \\ O-Si-CH_2-Si-O \\ \quad \quad \\ CH_2CH_2 \quad CH_2CH_2 \end{array}$	213/760	0,9039	1,4341
$\begin{array}{c} C_2H_5C_2H_5 \quad C_2H_5C_2H_5 \\ \quad \quad \\ O-Si-CH_2-Si-O \\ \quad \quad \\ C_2H_5C_2H_5 \quad C_2H_5C_2H_5 \end{array}$	165/3	0,9330	1,4662

дихлордисиланметана из гексахлордисиланметана и этилмагнийбромида. К 212 г (0,75 моля) гексахлордисиланметана в 250 мл эфира был добавлен при перемешивании эфирный раствор этилмагнийбромида, приготовленный из 327 г (3 моля) бромистого этила и 73 г (3 моля) магния в 450 мл эфира. Реакционная масса нагревалась 6 час. на кипу, после чего кремнийорганические соединения экстрагировались эфиром без доступа влаги. Получено 150 г кремнийорганических со-

единений, которые были подвергнуты фракционировке на вакуумной колонке. Выделить чистый тетраэтилдихлордисиланметан нам не удалось ввиду того, что в результате реакции образовалась трудно разделяемая смесь соединений с различным относительным содержанием органического радикала и галоида. Фракция с т. кип. 98—103° при 2,5 мм, полученная в количестве 90 г (содержание Cl 29,5%), была подвергнута гидролизу. Из продуктов гидролиза был выделен циклический тетрамер с силоксаноглеродной цепью, образовавшийся при димеризации продукта гидролиза тетраэтилдихлордисиланметана с т. кип. 165° при 3 мм; d_4^{20} 0,9330; n_D^{20} 1,4662; найдено MR 120,30; вычислено 121,36.

Найдено %: С 53,34; 53,47, Н 10,96; 10,92
 $C_{18}H_{44}O_2Si_4$. Вычислено %: С 53,46; Н 10,89
 Молекулярный вес: найдено 395; 409; вычислено 404,6

В табл. 1 приводятся физико-химические свойства полученных нами линейного и циклического тетрамеров с силоксаноглеродной цепью с этильными радикалами в сопоставлении с аналогичными соединениями, содержащими метильные радикалы.

Институт нефти
 Академии наук СССР

Поступило
 21 IX 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. А. Bluestein, J. Am. Chem. Soc., 70, 3068 (1948). ² J. T. Goodwin, W. E. Baldwin, R. R. McGregor, ibid., 69, 2247 (1947). ³ А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, Л. С. Поваров, ДАН, 57, № 1 (1954). ⁴ R. O. Sauer, Пат. США 2582799, 1952; Chem. Abstr., 47, 1182 (1953).