Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 1

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ, В. Ф. МИРОНОВ
и Н. А. ПОГОНКИНА

СИНТЕЗ ТРИАЛКИЛСИЛИЛМЕТИЛРОДАНИДОВ И β-(ТРИАЛКИЛСИЛИЛАЛКОКСИ) ПРОПИОНИТРИЛОВ

В ряде исследований показано, что α-хлоралкилтриалкилсиланы являются ценным сырьем для разнообразных синтезов ([1]). В настоящем исследовании мы впервые показали, что α-хлорметилтриалкилсиланы (ставшие теперь доступными соединениями ([2])) легко взаимодействуют с роданистым аммонием, образуя соответствующие тиоцианаты (роданиды):

$$R_3SiCH_2Cl + NH_4SCN \rightarrow R_3SiCH_2SCN. \qquad (I)$$

Кроме того, по известной схеме ([3]) мы получили ряд не описанных еще в литературе кремнесодержащих спиртов и их ацетатов:

$$R_3SiCH_2Cl \xrightarrow[CH_3COOK]{CH_3COOH} R_3SiCH_2OOCCH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{CH_3OH} R_3SiCH_2OH. \qquad (II)$$

Реакция цианэтилирования лишь недавно была использована в органической химии кремния ([4]):

$$(CH_3)_3SiCH_2CH(COOC_2H_5)_2 + CH_2=CHCN \rightarrow (CH_3)_3SiCH_2C(COOC_2H_5)_2CH_2CH_2CN$$

Однако, если по цианэтилированию спиртов и гликолей мы располагаем огромной литературой ([5]), то к кремнесодержащим спиртам эта реакция еще не прилагалась. Располагая рядом триалкилсилилметанолов и других кремнесодержащих спиртов, мы разработали метод синтеза на их основе β-(триалкилсилилалкокси) пропионитрилов. Реакция протекает по схеме (III), отличаясь некоторыми особенностями для спиртов различного строения:

$$R_3SiCH_2OH + CH_2=CHCN \rightarrow R_3SiCH_2OCH_2CH_2CN. \qquad (III)$$

Так например, $(CH_3)_3SiCH_2OH$ с растворенным в нем в количестве 0,5% натрием энергично, с разогреванием реагировал с акрилонитрилом, образуя β-(триметилсилилметокси) пропионитрил. Однако ни $C_2H_5(CH_3)_2SiCH_2OH$, ни $(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2OH$ в этих условиях с акрилонитрилом не взаимодействовали. Лишь в присутствии метилата натрия эти спирты энергично цианэтилируются. Далее мы обнаружили, что и $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2OH$ также легко присоединяется к акрилонитрилу. Следует заметить, что замена у атома кремния метильных групп на этильные замедляла не только скорость реакции цианэтилирования, но и скорость образования тиоцианатов по схеме (I). Высокая активность $(CH_3)_3SiCH_2OH$ по отношению к акрилонитрилу, очевидно, аналогична его высокой реакционной способности по отношению к фенилизоцианату, в 7 раз превышающей таковую его

Таблица 1

№	Соединения	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D найд.	MR_D вычисл.**
I	$CH_3Cl_2SiCH_2Cl$	80	121,0	750	1,4495	1,2842	34,18	34,38
II	$CH_3Cl_2SiCHCl_2$	7,4	148,5	750	1,4700	1,4116	39,12	39,22
III	Cl_3SiCH_2Cl	60	118,0	743	1,4535	1,4441	34,46	34,01
IV *	$C_2H_5(CH_3)_2SiCH_2Cl$	87,7	127,8	757	1,4295	0,8924	39,52	39,63
V *	$(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2Cl$	83,7	155,2	763	1,4402	0,9029	44,00	44,14
VI *	$C_2H_5(CH_3)_2SiCH_2O_2CCH_3$	75,5	162,3	755	1,4180	0,8821	45,79	45,82
VII **	$(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2O_2CCH_3$	70	185,6	750	1,4275	0,8902	50,32	50,33
VIII *	$(C_2H_5)_3SiCHO_2CCH_3$ (CH$_3$)	32,4	61,3	2,5	1,4385	0,8926	59,57	59,47
IX *	$C_2H_5(CH_3)_2SiCH_2OH$	64	144	750	1,4307	0,8458	36,14	36,34
X *	$(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2OH$	37,6	165,7	750	1,4392	0,8625	40,35	40,85
XI *	$[C_2H_5(CH_3)_2SiCH_2—]_2O$	13,2	200,3	745	1,4254	0,8069	69,28	69,22
XII *	$[(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2—]_2O$	16,2	237	740	1,4367	0,8285	77,89	78,24
XIII *	$(CH_3)_2SiCH_2OCH_2CH_2CN$	79	201,5	748	1,4243	0,8760	45,84	—
XIV *	$C_2H_5(CH_3)_2SiCH_2OCH_2CH_2CN$	82,8	225,8	753	1,4325	0,8819	50,46	—
XV *	$(CH_3)_2SiCH_2CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CN$	53,6	242	745	1,4360	0,8845	54,78	—
XVI *	$(CH_3)_2SiCH_2SCH$	50,6	198,5	750	1,4682	0,9476	42,63	42,64
XVII*	$(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2SCN$	56	72,5	1,5	1,4778	0,9489	51,68	51,66

* Соединения, полученные впервые.

** Молекулярные рефракции вычислялись с использованием величин групповых рефракций, определенных нами для ряда радикалов у атома кремния: Si—C_2H_5 12,08; Si—CH_2SCN 19,93, которые точнее и удобнее в расчетах, чем ранее предложенные величины (7).

углеродного аналога и в 3 раза метанола (3). Наконец, следует отметить, что если $(CH_3)_3SiCH_2OH$ получается (схема II)) легко и без каких-либо побочных продуктов, то замена уже одной метильной группы на этильную в соответствующем ацетате резко замедляла образование спирта. Приходилось несколько раз отгонять метилацетат и добавлять свежие метиловый спирт и H_2SO_4. С подобными трудностями получался и $(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2OH$. В обоих этих случаях при перегонке было обнаружено выделение воды и образование веществ, которые, по данным анализа, оказались соответственными простыми эфирами $R_3SiCH_2OCH_2SiR_3$. Из $(C_2H_5)_3SiCHOOCCH_3$ (CH$_3$) в описанных условиях вообще не удалось получить соответствующий спирт. Свойства полученных нами соединений представлены в табл. 1.

Экспериментальная часть

α-Хлорметилметилдихлорсилан $CH_3Cl_2SiCH_2Cl$ (I). Хлорирование 189 г. $(CH_3)_2SiCl_2$ проводилось в приборе, описанном ранее (2), при освещении лампой ПРК-2 с расстояния 6—7 см от кварцевой трубки. Подводящая хлор трубка погружена в насадку, что исключает загорание. Хлорирование длилось 80 час. (10 дней) при поступлении Cl_2 через склянку Тищенко непрерывной цепочкой пузырьков.

Хлорирование прекращено, когда температура в колбе поднялась до 112°. При разгонке на колонке в 20 теоретических тарелок получено 396 г $(CH_3)_2SiCl_2$, т. кип. 69,5°; 1520 г (I), т. кип. 120,6—121,2°. Выход (I) 80% на вошедший в реакцию $(CH_3)_2SiCl_2$ и 170 г дихлорметилметилдихлорсилана (II), т. кип. 148—149°. Тяжелый остаток 35 г. Аналогично хлорировались CH_3SiCl_3 и $(CH_3)_3SiCl$.

α-Хлорметилэтилдиметилсилан $C_2H_5(CH_3)_2SiCH_2Cl$ (IV). К полученному из 28 г магния в 0,5 л эфира C_2H_5MgBr было прилито 111 г хлорметилдиметилхлорсилана (²), после чего смесь кипятилась 5 час. После разложения водой и отгонки эфира, на колонке в 20 теоретических тарелок получено 92,5 г (IV), т. кип. 127—128°. Выход 87,7%.

	Найдено %:	C 44,04;	44,27;	H 9,78;	9,91;	Cl 25,98;	25,86;	Si 20,21;	20,16
$C_5H_{13}SiCl$.	Вычислено %:	C 43,93;		H 9,58;		Cl 25,94;		Si 20,53	

α-Хлорметилдиэтилметилсилан $(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2Cl$ (V). К C_2H_5MgBr, полученному из 50 г Mg, добавлено 164 г (I). Кипячение смеси производилось в течение 7 час. Получено 126 г (V), т. кип. 154—155,5°. Выход 83,7%.

	Найдено %:	Cl 24,38;	24,25;	Si 19,11;	18,67
$C_6H_{15}SiCl$.	Вычислено %:	Cl 23,52;		Si 18,63	

Этилдиметилсилилметилацетат $C_2H_5(CH_3)_2SiCH_2OOCCH_3$ (VI). 65 мл ледяной уксусной кислоты, 60,8 г (IV) и 60 г калийацетата были помещены в 250 мл автоклав и нагреты до 220—250° в течение 28 час. Затем содержимое автоклава было вылито в воду. Разгонкой высушенного верхнего слоя получено 61 г (VI), т. кип. 162—163°. Выход 75,5%.

	Найдено %:	C 52,75;	53,02;	H 10,13;	9,91;	Si 17,25;	17,47		
$C_7H_{16}SiO_2$.	Вычислено %:	C 52,52;		H 10,05;		Si 17,51			

В аналогичных условиях получались ацетаты (VII) и (VIII).

Диэтилметилсилилметилацетат $(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2OOCCH_3$ (VII).

	Найдено %:	C 55,28;	55,45;	H 10,61;	10,49;	Si 16,55;	16,31		
$C_8H_{18}SiO_2$.	Вычислено %:	C 55,22;		H 10,41;		Si 16,10			

α-(Триэтилсилил)этилацетат $(C_2H_5)_3SiCHOOCCH_3$ (VIII).

$$\begin{array}{c} \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

	Найдено %:	C 59,16;	59,38;	H 10,95;	11,16;	Si 13,21;	13,63		
$C_{10}H_{22}SiO_2$.	Вычислено %:	C 59,36;		H 10,96;		Si 13,86			

Этилдиметилсилилметанол $C_2H_5(CH_3)_2SiCH_2OH$ (IX). К смеси 43 г абсолютного метанола и 59,4 г (VI) добавлено 3 капли конц. H_2SO_4. Смесь оставлена стоять на 4 суток, затем от нее отогнан метилацетат и добавлен метанол до прежнего объема с 1 каплей H_2SO_4. Через 2 суток разгонкой на колонке выделено 28 г (IX), т. кип. 144—147°.

	Найдено %:	C 50,73;	50,60;	H 11,99;	12,05;	Si 23,79;	23,15		
$C_5H_{14}SiO$.	Вычислено %:	C 50,79;		H 11,93		Si 23,73			

Тяжелый остаток, содержащий (VI), вновь поставлен с метанолом и 5 каплями H_2SO_4 на 3 суток. Получено добавочно 4 г (IX) ((VI)

отсутствует) и 5,5 г симм.бис(этилдиметилсилил) диметиловог эфира (XI), т. кип. 199—204°.

Найдено %: C 55,28; 54,98; H 11,93; 12,00; Si 25,43; 25,64
$C_{10}H_{26}Si_2O$. Вычислено %: C 54,98 H 11,99; Si 25,69

В аналогичных условиях получены спирт (X) и эфир (XII).

Диэтилметилсилилметанол $(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2OH$ (X).

Найдено %: C 53,59; 53,67; H 11,84; 12,03; Si 20,71; 21,40
$C_6H_{16}SiO$. Вычислено %: C 54,48; H 12,19; Si 21,21

Симм.бис(диэтилметилсилил) диметиловый эфир $(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2OCH_2SiCH_3(C_2H_5)_2$ (XII).

Найдено %: C 58,46; 58,54; H 12,22; 12,13; Si 21,99; 22,19
$C_{12}H_{30}Si_2O$. Вычислено %: C 58,47; H 12,26; Si 22,75

β-(Триметилсилилметокси) пропионитрил $(CH_3)_3SiCH_2OCH_2CH_2CN$ (XIII). В 10,3 г триметилсилилметанола ([3]) за ночь растворено 0,05 г Na. Приливание 8 г акрилонитрила (с первых порций вызывавшего разогревание) производится так, чтобы температура не поднималась выше 50°. Через сутки смесь промыта подкисленной водой, высушена и разогнана. Получено 12,2 г (XIII), т. кип. 200—203°.

Найдено %: C 53,61; 53,61; H 9,75; 9,77; Si 17,27; 17,43
$C_7H_{15}SiON$. Вычислено %: C 53,46; H 9,61; Si 17,84

β-(γ-Триметилсилилпропокси) пропионитрил $(CH_3)_3Si.CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CN$ (XV). К 16 г γ-(триметилсилил)пропанолу ([6]) добавлено 0,5 мл сиропа метилата натрия в метаноле, а затем 6,4 г акрилонитрила. Через 5 мин. температура смеси резко поднимается до ~80° и требуется охлаждение водой. На следующий день после обычной обработки выделено 12 г (XV), т. кип. 242°.

Найдено %: C 58,41; 58,18; H 10,54; 10,33; Si 15,03; 14,51
$C_9H_{19}SiON$. Вычислено %: C 58,33; H 10,34; Si 15,14

В аналогичных условиях получался β-(диэтилметилсилилметокси) пропионитрил (XIV).

Найдено %: C 56,13; 56,13; H 10,00; 10,10; Si 16,29; 16,26
$C_8H_{19}SiON$. Вычислено %: C 56,10; H 10,00; Si 16,38

Триметилсилилметилтиоцианат $(CH_3)_3SiCH_2SCN$ (XVI). Смесь, состоящая из 61,5 г триметилхлорметилсилана ([2]) и 38 г NH_4SCN, в 350 мл сухого ацетона кипятилась 10 час. Спустя несколько минут после начала кипячения начал выпадать NH_4Cl. Далее содержимое вылито в воду. Верхний слой высушен и разогнан. Получено 37,4 г (XVI), т. кип. 198—199°.

Найдено %: C 41,60; 41,40; H 7,44; 7,67; S 22,30; 22,02; Si 19,32; 19.55
$C_5H_{11}SiSN$. Вычислено %: C 41,34; H 7,63; S 22,07; Si 19,31

Диэтилметилсилилметилтиоцианат $(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2SCN$ (XII). В реакцию взято 37,7 г (V), 150 мл ацетона и 22 г NH_4SCN. Кипячение продолжалось 12 час., тем не менее осталось 4,8 г неизмененного (V). Получено 24,2 г (XVII), т. кип. 72,5° при 1,5 мм; разгонка при атмосферном давлении приводит к разложению (XVII).

Найдено %: C 48,77; 18,39; H 8,63; 8,56; S 18,39; 18,18; Si 16,51; 16,41
$C_7H_{15}SiSN$. Вычислено %: C 48,50; H 8,72; S 18,49; Si 16,76

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

Поступило
7 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Усп. хим., **22**, № 4, 377 (1953). [2] В. А. Пономаренко, В. Ф. Миронов, ДАН, **94**, № 3, 485 (1954). [3] J. L. Speier, B. F. Daubert, R. R. McGregor, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1117 (1948). [4] L. H. Sommer, G. M. Goldberg et al., ibid., **176**, 1609 (1954). [5] Реакции и методы исследования органических соединений, М.—Л., **2**, 1952, стр. 47. [6] L. H. Sommer, R. E. Von Strien, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3056 (1949). [7] E. L. Worrick, ibid., **68**, 2455 (1946).