Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 2

ХИМИЯ

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Х. И. КОНДРАТЬЕВ и В. И. БЕЛЯЕВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ПРЕВРАЩЕНИЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СИНТЕЗ *н*-БУТИЛ-, ИЗОБУТИЛ-, ВТОРИЧНО-БУТИЛ- И ТРЕТИЧНО-БУТИЛДИМЕТИЛФЕНИЛСИЛАНАЦЕТАЛЕЙ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 19 VII 1954)

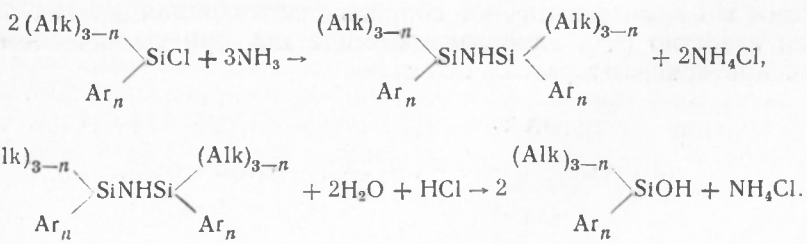
Настоящее исследование является дальнейшим развитием работ в области изучения реакционной способности винилалкиловых эфиров.

Как известно ([1]), винилалкиловые эфиры могут реагировать по ионному и свободно-радикальному механизмам. Исследование механизмов превращения простых виниловых эфиров изучалось на примере винилалкиловых и виниларилловых эфиров. В этом направлении исследовалась реакционная способность, и соответствующие закономерности указанных гомологических рядов. Однако до настоящего времени нами не проводились исследования связи между строением и реакционной способностью соответствующих изомерных эфиров. Поэтому мы остановились на исследовании реакционной способности следующего ряда изомерных винилалкиловых эфиров:

$$CH_2=CH-OC_4H_9,\quad CH_2=CHOCH_2CH(CH_3)_2,$$
$$CH_2=CHOCH(CH_3)CH_2CH_3,\quad CH_2=CHOC(CH_3)_3.$$

В качестве реакции, на примере которой можно изучить в известных пределах реакционную способность этого изомерного ряда, мы избрали присоединение диметилфенилсиланола к указанным исходным виниловым эфирам. Как установлено исследованиями М. Ф. Шостаковского и сотр., винилалкиловые эфиры легко взаимодействуют по ионному механизму со спиртами ([1–3]), фенолами ([4,5]) и силанолами ([6,7,10]). В связи с этим целесообразно изучить реакционную способность указанного ряда виниловых эфиров при их взаимодействии с жирноароматическими силанолами.

Жирноароматические силанолы получались нами на основе следующих превращений:



В дальнейшем исследовались условия присоединения алкиларилсиланолов к указанным простым виниловым эфирам. Эти реакции проводились на примере диметилфенилсиланола. Как установлено нашими исследованиями, взаимодействие диметилфенилсиланола с простыми виниловыми эфирами протекает аналогично соответствующей реакции присоединения триалкилсиланолов ([6,7]) с образованием смешанных ацеталей по схеме:

$$CH_2=CH-OR + HOSi(CH_3)_2C_6H_5 \xrightarrow{H^+} CH_3-CH\begin{matrix}OR\\ \diagup\\ \diagdown\\ OSi(CH_3)_2C_6H_5,\end{matrix}$$

где R = *н*-C_4H_9, *l*·C_4H_9, втор. C_4H_9, трет. C_4H_9.

Катализатором реакции являются следы 30% соляной кислоты. Исследование взаимодействия ряда виниловых эфиров всех изомеров бутилового спирта представляет большой теоретический интерес, ибо на примере этой реакции развивается химия виниловых и кремнийорганических соединений и в то же время получаются новые кремнийорганические соединения.

Химической особенностью силанолов по сравнению с соответствующими органическими спиртами является то, что реакция присоединения их к простым виниловым эфирам осложняется димеризацией:

$$R_3SiOH + HOSiR_3 \rightarrow R_3SiOSiR_3 + H_2O,$$

где R = Alk, Ar. Эта реакция в большей степени свойственна низшим представителям жирного ряда и в меньшей степени — жирноароматическим силанолам.

Склонность силанолов к димеризации в условиях нашего синтеза может быть представлена в виде следующего убывающего ряда:

$$(CH_3)_3SiOH > (CH_3)_2C_2H_5SiOH > CH_3(C_2H_5)_2SiOH > (CH_3)_2C_6H_5SiOH > (C_2H_5)_2C_6H_5SiOH.$$

В кислой среде склонность к димеризации повышается. Настоящее исследование является развитием химии ацеталей. Как известно по работам одного из нас ([1,4]), ацетали спиртов жирного ряда легко подвергаются симметризации по уравнению

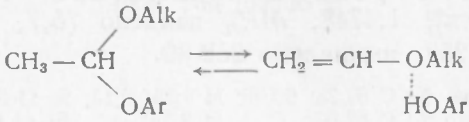
$$2CH_3-CH\begin{matrix}OR_1\\ \diagup\\ \diagdown\\ OR_2\end{matrix} \longrightarrow CH_3-CH\begin{matrix}OR_1\\ \diagup\\ \diagdown\\ OR_1\end{matrix} + CH_3-CH\begin{matrix}OR_2\\ \diagup\\ \diagdown\\ OR_2\end{matrix}.$$

В противоположность этому жирноароматические ацетали не проявляют склонности к реакциям симметризации, а распадаются на винилалкиловый эфир и фенол ([4]). Исследование химических свойств смешанных кремнийорганических ацеталей, т. е. ацеталей, содержащих остатки спиртов и силанолов, показало, что по своим химическим свойствам они до известной степени стоят ближе к алкилариловым ацеталям и симметризация их сопровождается рядом других реакций.

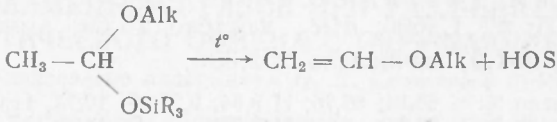
Как известно ([4,8]), алкилариловые ацетали при термическом разложении претерпевают распад по схеме

$$CH_3-CH\begin{matrix}OAlk\\ \diagup\\ \diagdown\\ OAr\end{matrix} \xrightarrow{t^\circ} CH_2=CH-OAlk + HOAr.$$

Это можно объяснить наличием у них таутомерии ([9]) следующего вида:

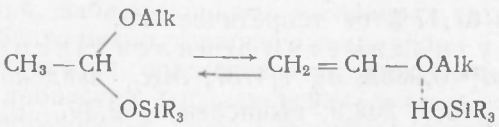


Кремнийорганические ацетали, полученные из простых виниловых эфиров и алкиларилсиланолов, как показано, претерпевают при термическом разложении аналогичный распад по схеме:

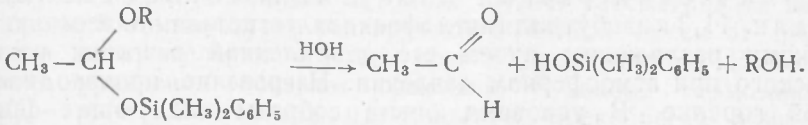


где R = Alk, Ar. В результате распада выделяются виниловый эфир и силанол, который немедленно димеризуется. Такое поведение кремнийорганических ацеталей находится в полном соответствии с химическими свойствами силанолов.

На основании термического распада мы можем сделать предположение о наличии таутомерии у кремнийорганических ацеталей следующего вида:



Строение синтезированных нами ацеталей вытекает из метода их синтеза. Кроме того, строение кремнийорганических ацеталей доказывается гидролитическим расщеплением, которое протекает по схеме:



При синтезе кремнийорганических ацеталей были использованы следующие исходные вещества.

Диметилфенилсиланол: т. кип. 62—62,5° (1 мм); d_4^{20} 0,9968; n_D^{20} 1,5120.

Простые виниловые эфиры очищались по методу лаборатории виниловых соединений ([1]) и имели следующие константы: винилбутиловый эфир т. кип. 93—93,5°, d_4^{20} 0,7792, n_D^{20} 1,4026; винилизобутиловый эфир т. кип. 83—83,1°, d_4^{20} 0,7682, n_D^{20} 1,3990; винилвторичнобутиловый эфир т. кип. 80—80,6°, d_4^{20} 0,7715, n_D^{20} 1,3970; винилтретичнобутиловый эфир т. кип. 75—75,8°, d_4^{20} 0,7699, n_D^{20} 1,3926.

Синтез ацеталей проводился в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником и термометром, опущенным в реакционную смесь. В колбу помещали диметилфенилсиланол, охлажденный для предупреждения димеризации до —5°, и виниловый эфир в небольшом избытке. После перемешивания добавляли 0,01 мл 30% соляной кислоты. При этом наблюдалось повышение температуры до 34—41°. Реакционную смесь нагревали на водяной бане до 50—52° в течение 2 час. и оставляли на ночь, после чего ее нейтрализовали небольшим количеством поташа и дважды фракционировали в вакууме из колбы Фаворского.

Полученные таким образом ацетали имели следующие константы. *н*-Бутилдиметилфенилсиланацеталь: т. кип. 92,5—93° (1 мм), d_4^{20} 0,9380; n_D^{20} 1,4748; MR_D найдено 75,7, вычислено 75,63; *M* найдено 248,8; 253, вычислено 252,39.

Найдено %: C 66,28; 66,09; H 9,25; 9,15; Si 11,52; 11,34
Вычислено %: C 66,62; H 9,54; Si 11,12

Выход ацеталя 93,49% от теоретического. Гидролиз ацеталя производился бисульфитным методом. Найдено ацетальдегида 65,67% от теоретического.

Изобутилдиметилфенилсиланацеталь: т. кип. 114—115° (35 мм); d_4^{20} 0,9305; n_D^{20} 1,4696; MR_D найдено 75,69, вычислено 75,63; *M* найдено 251,2; 251,9, вычислено 252,39.

Найдено %: C 66,94; 66,76; H 9,64; 9,57; Si 10,77; 11,05
Вычислено %: C 66,62; H 9,59; Si 11,12

Выход ацеталя 56,6% от теоретического.

Вторично-бутилдиметилфенилсиланацеталь: т. кип. 146—148° (31 мм); d_4^{20} 0,9363; n_D^{20} 1,4732; MR_D найдено 75,71, вычислено 75,63; *M* найдено 252,8; 253,1, вычислено 252,39.

Найдено %: C 66,23; 66,23; H 9,63; 9,41; Si 10,58; 10,91
Вычислено %: C 66,62; H 9,59; Si 11,12

Выход ацеталя 67,17% от теоретического.

Третично-бутилдиметилфенилсиланацеталь: т. кип. 86,5—87° (2 мм); d_4^{20} 0,9382; n_D^{20} 1,4737; MR_D найдено 75,4, вычислено 75,63; *M* найдено 248,9; 252,9, вычислено 252,39.

Найдено %: C 66,35; 66,60; H 9,37; 9,36; Si 11,57; 11,27
Вычислено %: C 66,62; H 9,59; Si 11,12

Выход ацеталя 44,08% от теоретического.

Термический распад изобутилдиметилфенилсиланацеталя. 11,3 г изобутилдиметилфенилсиланацеталя подвергались термическому разложению путем его замедленной разгонки из колбы Фаворского при атмосферном давлении. Нагревание производилось на газовой горелке. В условиях опыта собраны следующие фракции: I — до 152°—3,9 г, II —153—218°—0,4 г, III —280—285°—6,6 г. Остаток в колбе — смола —0,22 г. Обработка I фракции привела к выделению винилизобутилового эфира со следующими константами: т. кип. 82—84°; d_4^{20} 0,7696; n_D^{20} 1,4010; II фракция ввиду малого количества детально не исследовалась, ее n_D^{20} 1,4361. Из III фракции после перегонки выделен тетраметилдифенилдисилоксан, обладавший следующими константами: т. кип. 165—166° (17 мм); n_D^{20} 1,5161; d_4^{20} 0,9892.

Найдено %: C 67,31; 67,23; H 7,66; 7,57; Si 19,35; 19,40
Вычислено %: C 67,09; H 7,72; Si 19,59

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

Поступило
5 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 190. [2] М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн, ЖОХ, **16**, 937 (1946). [3] М. Ф. Шостаковский, ДАН, **43**, 124 (1943). [4] М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, **20**, 608 (1950). [5] М. Ф. Шостаковский, М. Г. Зеленская, ЖОХ, **24**, 1221 (1952). [6] М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев, Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР, ОХН, 5, 941 (1952). [7] М. Ф. Шостаковский, К. А. Андрианов и др., ДАН, **93**, 681 (1953). [8] М. Ф. Шостаковский, В. И. Михантьев, Н. Н. Овчинникова, Изв. АН СССР, ОХН, 6, 1099 (1952). [9] М. Ф. Шостаковский, М. И. Батуев и др., ДАН, **94**, 261 (1954). [10] М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев и др., Докл. АН Аз.ССР, **10**, 473 (1954).