Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 4

ХИМИЯ

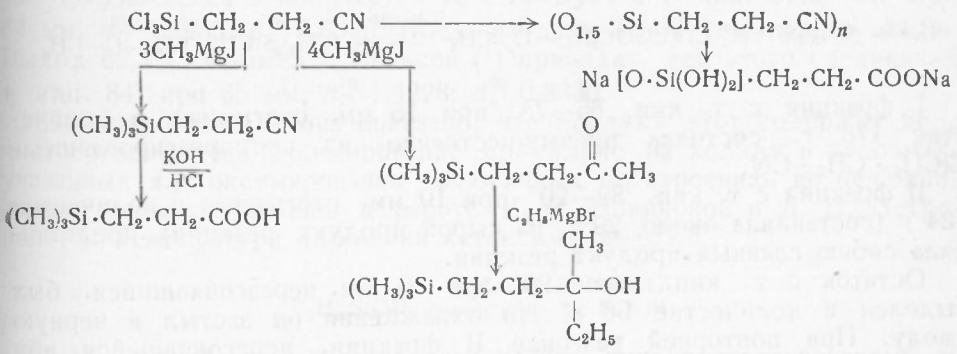
Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ, С. И. САДЫХ ЗАДЕ
и В. М. ВДОВИН

СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ β-ТРИХЛОРСИЛИЛПРОПИОНИТРИЛА

Прямой синтез кремнегалоидопроизводных на основе алифатических галогенидов, содержащих те или иные функциональные группы, почти не изучен. До недавнего времени он был ограничен лишь синтезами на основе хлористого винила и хлористого аллила ([1]). С. И. Садых Заде и А. Д. Петров ([2]) распространили его на 1,3-дихлорбутен-2 и показали возможность получения этим путем как 1-трихлорсилил-3-хлорбутена-2, так и 1,3-дитрихлорсилилбутена-2 $Cl_3Si-CH_2-CH=C(SiCl_3)-CH_3$.

Схема 1

Соединения, полученные из β-трихлорсилилпропионитрила



Продолжая это последнее исследование, мы в настоящей работе распространили прямой метод синтеза на β-хлорпропионитрил $ClCH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. Оказалось, что при пропускании этого галогенида через сплав Si — Cu при 370° главным продуктом синтеза (не считая $HSiCl_3$, $SiCl_4$, $CH_2=CH \cdot CN$) является β-трихлорсилилпропионитрил $Cl_3SiCH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$, получающийся с выходом около 20% на пропущенный (и около 40% на вошедший в реакцию) β-хлорпропионитрил. Синтез этого соединения — аналога этилтрихлорсилана с нитрильной группой в β-положении к Si открыл простые пути получения разнообразных его полимерных и мономерных производных (синтезированные нами производные представлены на схеме 1). Для иллюстрации большого упрощения синтезов отметим, что например, β-триметилсилилпропионитрил и β-триметилсилилэтилметилкетон были синтезированы нами из продукта прямого синтеза $Cl_3SiCH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ в одну ступень. Ранее нас синтезировавшему эти соединения Соммеру ([3]) для получения их из продукта прямого синтеза $(CH_3)_3SiCl$ пришлось пройти 7—8 ступеней (см. схему 2).

β-трихлорсилилпропионитрил. В тугоплавкую трубку помещалось 460 г мелкораздробленного сплава кремний — медь (80:20)

в смеси (для разрыхления) с медными стружками. β-хлорпропионитрил подавался в трубку, помещенную в электропечь, из капельной воронки со скоростью 25—35 мл в час. Температура поддерживалась на уровне 370—380°. С 1 кг пропущенного $ClCH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ получено 930 г продуктов прямого синтеза. Под атмосферным давлением отогнано 180 г фракции 32—60° (смесь $SiCl_4$ и $HSiCl_3$), затем 320 г фракции с т. кип. 60—78°, состоявшей из акрилнитрила с примесями $SiCl_4$ и $HSiCl_3$. Остаток с т. кип. выше 100° в количестве 410 г перегонялся уже под вакуумом.

Схема 2

Синтез $(CH_3)_3Si \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ и $(CH_3)_3Si \cdot CH_2 \cdot CH_2 - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - CH_3$ по схемам Соммера

1. $(CH_3)_3SiCl \xrightarrow{Cl_2} ClCH_2(CH_3)_2SiCl \xrightarrow{CH_3MgJ} (CH_3)_3SiCH_2Cl \longrightarrow$

$\xrightarrow[NaOC_2H_5]{CH_2(COOC_2H_5)_2} \xrightarrow{KOH} \xrightarrow{HCl} (CH_3)_3Si \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \xrightarrow{SOCl_2} \rightarrow$

$\rightarrow (CH_3)_3Si \cdot CH_2 \cdot CH_2 - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - Cl \xrightarrow{NH_3} (CH_3)_3Si \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CONH_2 \xrightarrow{P_2O_5} (CH_3)_3SiCH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$

2. $(CH_3)_3SiCH_2Cl \xrightarrow{NaJ} (CH_3)_3SiCH_2J \xrightarrow{CH_3CO \cdot \overset{Na}{\overset{|}{C}}H \cdot COOC_2H_5} \longrightarrow$

$\longrightarrow (CH_3)_3Si \cdot CH_2 \cdot \overset{O}{\overset{\|}{C}}H(COOC_2H_5) - C - CH_3 \xrightarrow{NaOH} (CH_3)_3SiCH_2 - CH_2 - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - CH_3$

I фракция с т. кип. 65—75° при 16 мм, отогнанная в количестве 178 г, состояла преимущественно из непрореагировавшего $ClCH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$.

II фракция с т. кип. 82—90° при 10 мм, отогнанная в количестве 184 г (составляла около 20% на сырой продукт реакции), представляла собою главный продукт реакции.

Остаток с т. кип. выше 90° при 10 мм, неразгонявшийся, был выделен в количестве 56 г. По охлаждении он застыл в черную смолу. При повторной разгонке II фракции, перегонявшейся при 10 мм при температуре 84—86°, продукт в приемнике начал кристаллизоваться в крупные кристаллы с т. пл. 33—34°.

Найдено %: Si 14,5; 14,50
$C_3H_4 \cdot SiCl_3$. Вычислено %: Si 14,83

β-триметилсилилпропионитрил $(CH_3)_3SiCH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. К 18,8 г (0,1 мол.) $Cl_3Si \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$, растворенным в 50 см³ эфира в течение 3 час., добавлялся гриньяров реагент, полученный из 49,6 г (0,3 мол.) CH_3J и 7,2 г (0,3 мол.) магния. Реакция шла с саморазогреванием, о чем свидетельствовало легкое кипение эфира. После часового перемешивания при комнатной температуре по окончании приливания продукт реакции, состоявший из двух слоев: верхнего эфирного и нижнего — вязкой желтой массы, был разложен водой, содержавшей небольшое количество HCl. Эфирный слой был отделен, а из водного была взята эфирная вытяжка. По отгонке эфира фракционировкой было выделено 9 г продукта с т. кип. 67—67,5°, при 17 мм; d_4^{20} 0,8277, n_D^{20} 1,4240, выход 70,8%.

Найдено %: H 10,36; C 57,20; Si 21,95
$C_6H_{13}SiN$. Вычислено %: H 10,23; C 56,75; Si 21,89

Соммер ([3]) указывает для данного соединения т. кип. 94,0° при 49 мм n_D^{20} 1,4240; d_4^{20} 0,8270.

β-триметилсилилпропионовая кислота $(CH_3)_3SiCH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. 12,7 г $(CH_3)_3SiCH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ были смешаны с 50 мл 45% раствора KOH и нагреты с обратным холодильником в течение 4 час. Смесь обрабатывалась водой, затем HCl и экстрагировалась эфиром. После отгонки эфира фракционировкой был выделен в количестве 8 г продукт с т. кип. 113° при 17 мм. Выход 69%. $n_D^{20,5}$ 1,4292; d_4^{20} 0,9189; MR_D найдено 40,98, вычислено 41,09.

Найдено %: C 49,58; H 9,70; Si 18,92
$C_6H_{14}SiO_2$. Вычислено %: C 49,31; H 9,59; Si 19,18

Соммер ([3]) указывает для данного соединения т. кип. 131° при 34 мм; n_D^{20} 1,4282.

β-триметилсилилэтилметилкетон $(CH_3)_3SiCH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Из 142 г (1 моль) CH_3J и 24 г Mg в 300 мл эфира был приготовлен метилмагнийиодид. К магнийорганическому соединению по каплям при перемешивании было добавлено 39,6 г (0,2 моля) $Cl_3SiCH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$, растворенного в 50 мл эфира. Реакция проходила при энергичном кипении эфира. По окончании приливания образовалась зеленоватая полутвердая масса. Содержимое колбы нагревалось на водяной бане в течение 4 час. и было оставлено на ночь. На следующий день реакционная смесь была разложена льдом и слегка подкисленной HCl водой. После отгонки эфира фракционировкой в вакууме был выделен в количестве 18 г продукт с т. кип. 81,5—83° при 64 мм, n_D^{20} 1,4235; d_4^{20} 0,8325; MR_D найдено 44,00; вычислено 44,08. Выход 62,5%. Соммер и Нельсон ([4]) приводят для этого соединения т. кип. 84° при 65 мм; n_D^{20} 1,4228; d_4^{20} 0,8330.

Оксимирование кетона показало, что продукт этот содержит 96% чистого вещества. Оксимирование проходило на холоду в условиях, указанных для оксимирования аналогичных по строению, но не содержащих кремния кетонов в работе Е. Н. Новиковой и Л. Н. Петровой ([5]). Температура плавления кетоксима 59—59,5°.

Найдено %: N 9,17
$C_7H_{17}SiON$. Вычислено %: N 8,81

2,4-динитрофенилгидразон этого кетона, перекристаллизованный из спирта, имел т. пл. 102°.

Найдено %: N 17,97
$C_{13}H_{20}SiN_4O_4$. Вычислено %: N 17,28

β-триметилсилилэтилметилэтилкарбинол

$(CH_3)_3Si \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle CH_3}{C}}—OH$. Из 7,2 г Mg (0,3 мол.) и 39 г C_2H_5Br (0,3 мол.) в 150 мл эфира был приготовлен гриньяров реагент. К этому реагенту при перемешивании по каплям было прилито 28,8 г (0,2 моля) $(CH_3)_3Si \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}} \cdot CH_3$. Реакция проходила бурно при кипении эфира. Цвет реакционной смеси зеленоватый. По окончании приливания содержимое колбы перемешивалось в течение 2 час. при комнатной температуре и еще 40 мин. при нагревании на водяной бане.

Затем реакционная смесь разлагалась обычным образом. После отгонки эфира фракционировкой в вакууме было выделено 25 г продукта с т. кип. 72—73,5° при 17 мм, обладавшего приятным запахом высших спиртов. Выход 71,5%; n_D^{20} 1,4298; d_4^{20} 0,8267; MR_D найдено 54,41; вычислено 54,98.

Найдено %: H 11,71; C 61,14; Si 15,49
$C_9H_{22}SiO$. Вычислено %: H 12,62; C 61,93; Si 16,07

Трехмерный силиконовый полимер $[-O_{1,5}-Si-CH_2-CH_2-CN]_n$ был получен разложением 50 г $Cl_3Si \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ медленно к нему добавлявшейся водой (500 мл). Смесь непрерывно перемешивалась, выпавший белый нерастворимый в воде полимер отфильтрован на воронке Бюхнера, промыт водой, высушен. Т. размягчения полимера была выше 250°.

Недавно Мезер и Торкельсон (6) кипячением с концентрированным NaOH $(CH_3Si-O_{1,5})_n$ — получили метилсиликонат натрия $[CH_3Si(OH)_2O]^-Na^+$, легко растворявшийся в воде и дававший пригодные для гидрофобных покрытий водные растворы. Нами из нашего полимера $(O_{1,5}-Si-CH_2-CH_2-CN)_n$ кипячением его со щелочью в условиях указанных авторов была получена динатриевая соль метилсиликонатуксусной кислоты $Na[O \cdot Si(OH)_2] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COONa$, также прекрасно растворявшаяся в воде.

Поступило
10 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] D. T. Hurd, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1813 (1945); М. Ф. Шостаковский, Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 174 (1954); К. А. Андрианов, М. В. Соболевский, Высокомолекулярные кремнийорганические соединения, М., 1949, стр. 93. [2] С. И. Садых Заде, А. Д. Петров, ДАН, **96**, № 4 (1954). [3] H. Sommer, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5130 (1951). [4] H. Sommer, S. Nelson, ibid, **72**, 1935 (1950). [5] Е. Н. Новикова, Л. Н. Петрова, ЖПХ, **23**, 1336 (1950). [6] W. S. Mather, A. Torkelson, Ind. Eng. Chem., **46**, 381 (1954).