Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 6

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ, В. А. ПОНОМАРЕНКО, Л. Л. МХИТАРЯН и А. Д. СНЕГОВА

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МОНОХЛОРПРОИЗВОДНЫХ ЭТИЛСИЛАНХЛОРИДОВ

В предыдущих сообщениях ([1], [2]) нами было описано фотохимическое хлорирование метилсиланхлоридов, гексахлордисилилметана и этилтрихлорсилана в приборе, обеспечивавшем вывод из сферы реакции образовавшихся монохлорпроизводных. Последнее обстоятельство дало возможность получить в указанных условиях с высокими выходами хлорметилтрихлорсилан из метилтрихлорсилана, хлорметилметилдихлорсилан из диметилдихлорсилана, хлорметилдиметилхлорсилан из триметилхлорсилана, гексахлордисилилхлорметан из гексахлордисилилметана, смесь α- и β-хлорэтилтрихлорсиланов из этилтрихлорсилана.

На необходимость вывода из зоны хлорирования образующихся монохлорпроизводных, если требуется получить их с высоким выходом, указывают и другие исследователи ([3],[4]). Эти условия обеспечивают, например, возможность получения $ClCH_2SiCl_3$ из CH_3SiCl_3 с выходом более 50% ([2]), в то время как жидкофазное хлорирование метилтрихлорсилана без соблюдения указанных условий дает лишь трихлорметилтрихлорсилан ([5]), что особенно подчеркнули в одном из последних сообщений Рунге и Циммерманн ([6]).

Этилсиланхлориды $C_2H_5SiCl_3$, $(C_2H_5)_2SiCl_2$ и $(C_2H_5)_3SiCl$ легко хлорируются до монохлорпроизводных при помощи хлористого сульфурила в присутствии перекиси бензоила. Получение с высоким выходом α- и β-хлорэтилтрихлорсиланов из этилтрихлорсилана при хлорировании хлором в описанных выше условиях привело нас к необходимости изучить хлорирование и других этилсиланхлоридов: $C_2H_5SiHCl_2$, $(C_2H_5)_2SiCl_2$ и $(C_2H_5)_3SiCl$. Результаты этих опытов в сопоставлении с литератур-

Таблица 1

Исходн. соединения	Выдел. монохлорпроизводные	Выход монохлоридов в %		Соотношение между α- и β-хлорпроизводными	
		при хлорировании			
		Cl_2	SO_2Cl_2	Cl_2	SO_2Cl_2
$Cl_2HSiC_2H_5$	$Cl_3SiCH(Cl)CH_3$ $Cl_3SiCH_2CH_2Cl$ $Cl_2HSiCH(Cl)CH_3$	55	—	1:1,5	—
$Cl_3SiC_2H_5$	$Cl_3SiCH(Cl)CH_3$ $Cl_3SiCH_2CH_2Cl$	72—86	90	1:1,6—1,8	1:2,5
$Cl_2Si(C_2H_5)_2$	$Cl_2Si(C_2H_5)CH(Cl)CH_3$ $Cl_2Si(C_2H_5)CH_2CH_2Cl$	76	40	1:1,1	1:1,7
$ClSi(C_2H_5)_3$	$ClSi(C_2H_5)CH(Cl)CH_3$ $ClSi(C_2H_5)CH_2CH_2Cl$	81	62	1:0,7	1:0,8

ными данными ([7–9]) по хлорированию этих же соединений хлористым сульфурилом представлены в табл. 1.

Из таблицы видно, что в обоих случаях параллельно с уменьшением числа атомов хлора и увеличением числа этильных групп у кремния растет выход α-хлорпроизводных и, соответственно, падает выход β-хлорпроизводных. Такое довольно закономерное изменение соотношения между α- и β-хлорпроизводными в зависимости от числа и характера атомов и радикалов, связанных с кремнием, приводит к мысли о наличии своего рода ориентирующего эффекта силильной группы, направление которого определяется соотношением между числом атомов хлора и числом этильных радикалов. Так, если в случае $Cl_3SiC_2H_5$ преобладает β-хлорид, то в случае $(C_2H_5)_3SiC_2H_5$, как известно, образуется почти один α-хлорид ([10]). Нельзя не заметить также и достаточно ясного различия в соотношении между α- и β-хлорпроизводными при хлорировании хлором и хлористым сульфурилом. Вероятно, в последнем случае ориентирующий эффект силильной группы проявляется значительно резче: относительный выход β-хлорпроизводных в этом случае больше, чем при хлорировании тех же соединений хлором. Причиной этого являются, очевидно, несколько различные условия хлорирования хлором и хлористым сульфурилом (температура, условия активации, среда и т. п.).

Высокий выход монохлорпроизводных при хлорировании этилсиланхлоридов хлором свидетельствует о том, что фотохимическое хлорирование хлором, вопреки мнению Соммера и Уитмора ([7]), является не менее удобным, чем хлорирование хлористым сульфурилом, а если учесть и успешное хлорирование хлором метилсиланхлоридов, то и достаточно общим.

Следует отметить еще один интересный факт: при хлорировании этилдихлорсилана $Cl_2HSiC_2H_5$ нам удалось выделить в небольшом количестве α-хлорэтилдихлорсилан, в котором несмотря на жесткие условия хлорирования, весьма реакционноспособная Si — H-связь все же сохраняется.

Из некоторых полученных монохлорпроизводных этилсиланхлоридов были синтезированы различные не описанные в литературе соединения. Отметим, например, синтезы: α-хлорэтилсилана $H_3SiCH(Cl)CH_3$ ($Cl_3SiCH(Cl)CH_3 \xrightarrow{LiH} H_3SiCH(Cl)CH_3$) и аналога пинаколинового спирта $(CH_3)_3SiCH(OH)CH_3$ по схеме:

$$(CH_3)_3SiCH(Cl)CH_3 \rightarrow (CH_3)_3SiCH(OCOCH_3)CH_3 \rightarrow (CH_3)_3SiCH(OH)CH_3.$$

Хлорирование $C_2H_5SiHCl_2$ (I). Для хлорирования было взято 370 г I с т. кип. 75°. При освещении кварцевой лампой хлорирование велось в течение 50 час. Так как вначале при хлорировании в парах исходный $C_2H_5SiHCl_2$ загорался, то конец трубки, подводящей хлор, погружался в насадку, и 8 час. хлорирование велось без освещения лампой. За время хлорирования температура в колбе с продуктом поднялась до 140°. Получено 394 г сырого продукта, который подвергался разгонке на колонке: 1) $C_2H_5SiCl_3$, т. кип. 98°, 38 г; 2) $CH_3CH(Cl)SiCl_3$, т. кип. 136—136,5°, 96 г; 3) смесь α- и β-хлоридов, т. кип. 136,5—150°, 41,4 г; 4) $ClCH_2CH_2SiCl_3$, т. кип. 150—151,5°, 140,9 г; 5) $CH_3CH(Cl)SiHCl_2$, т. кип. 115—116°, 8,8 г; d_4^{20} 1,2614, n_D^{20} 1,4484; *MR* найдено 34,72, вычислено 34,64; H, связанного с Si, найдено 0,5%, вычислено 0,6%. Общий выход монохлоридов 55% от теории. Отношение выходов α-хлорида к β-хлориду 1 : 1,5.

Хлорирование $(C_2H_5)_2SiCl_2$ (II). В первом опыте 300 г II хлорировалось от начальной температуры 128 до 151°. В результате разгонки под атмосферным давлением, после отгонки не вошедшего в реакцию исходного продукта и вещества с т. кип. 162° начался интенсивный β-распад $ClCH_2CH_2Si(C_2H_5)(Cl)_2$. Наличие β-распада по оконча-

нии разгонки было подтверждено выделением значительного количества (49,8 г) продукта β-распада $C_2H_5SiCl_3$ с т. кип. 97,5—99°. Эти результаты привели нас к необходимости проводить разгонку продуктов хлорирования под вакуумом, что и было осуществлено во втором опыте.

Во втором опыте для хлорирования было взято 369 г II. Продукт хлорировался 51,5 час., за это время температура в колбе поднялась от 141 до 160°. Вес сырого продукта после хлорирования 401 г. Отогнано исходного хлорида 102 г. Для разгонки в вакууме на колонке примерно в 35 теоретических тарелок было взято 69 г остатка. Результаты разгонки: 1) $CH_3CH(Cl)(C_2H_5)SiCl_2$ 26 г, т. кип. 41,5° при 9 мм; d_4^{20} 1,2017 n_D^{20} 1,4578, *MR* найдено 43,47, вычислено 43,64; 2) смесь α-и β-хлоридов, т. кип. 41,5—60,5° при 9,5 мм, 3 г; 3) $ClCH_2CH_2Si(C_2H_5)(Cl)_2$, 28 г, т. кип. 60,5° при 9,5 мм; d_4^{20} 1,2174, n_D^{20} 1,4678, *MR* найдено 43,72, вычислено 43,64; 3) остаток (дихлорид), т. кип. 83° при 9 мм, 3,4 г; d_4^{20} 1,3406, n_D^{20} 1,4840, *MR* найдено 48,25, вычислено 48,48.

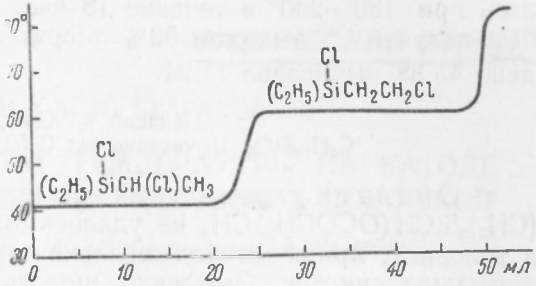


Рис. 1

Результаты разгонки представлены также на рис. 1.

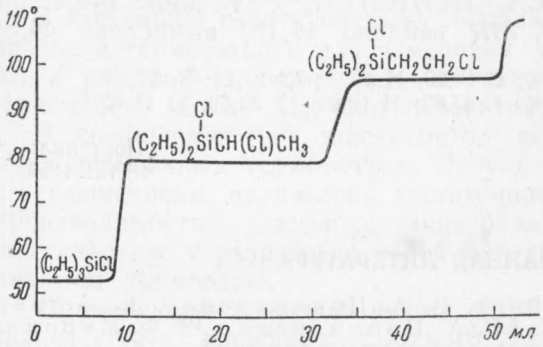


Рис. 2

Общий выход монохлоридов равен 247 г, что составляет при расчете на $(C_2H_5)_2SiCl_2$, вступивший в реакцию, 76% от теории. Отношение выходов α-хлорида к β-хлориду 1 : 1,1.

Хлорирование $(C_2H_5)_3SiCl$ (III). Для хлорирования было взято 150 г III. За время хлорирования (23,5 часа) температура в колбе с хлорируемым продуктом поднялась от 149 до 190°. Вес сырого продукта после хлорирования 177 г. Для разгонки на вакуумной колонке было взято 62 г. Были выделены следующие фракции: 1) $(C_2H_5)_3SiCl$, 7,5 г, т. кип. 53° при 28 мм; 2) $CH_3CH(Cl)Si(C_2H_5)(Cl)$, 23,8 г, т. кип. 79,5—80° при 27,5 мм; 3) смесь α- и β-хлоридов, 3,8 г, т. кип. 80—97° при 27,5 мм; 4) $ClCH_2CH_2Si(C_2H_5)(Cl)$, 16,8 г, т. кип. 97—97,5° при 27,5 мм; d_4^{20} и n_D^{20} α- и β-хлоридов совпадают с литературными данными [9].

Результаты разгонки представлены также на рис. 2.

Общий выход монохлоридов равен 127 г, что составляет при расчете на $(C_2H_5)_3SiCl$, вступивший в реакцию, 80,8% от теории. Отношение выходов α-хлорида к β-хлориду 1,4 : 1.

α-Хлорэтилсилан $H_3SiCH(Cl)CH_3$. Было взято LiH 10 г, $Cl_3SiCH(Cl)CH_3$ 35 г, диоксана 40 мл. К LiH, находившемуся в растворе кипящего диоксана, постепенно добавлялся $Cl_3SiCH(Cl)CH_3$. Одновременно в верху находящейся под азотом колонны производился отбор восстановленного продукта. Выход $H_3SiCH(Cl)CH_3$ 39% теории, т. кип. 49,1°, d_4^{20} 0,8846, n_D^{20} 1,4147, *MR* найдено 26,76, вычислено 26,64.

α-Хлорэтилтриметилсилан $(CH_3)_3SiCH(Cl)CH_3$. Для синтеза

было взято 101 г $Cl_3SiCH(Cl)CH_3$, 258 г CH_5J и 42 г Mg. Получено 51,8 г $(CH_3)_3SiCH(Cl)CH_3$, или 74% теории, т. кип. 116—117,5°.

α-Ацетоксиэтилтриметилсилан $(CH_3)_3SiCH(OCOCH_3)CH_3$. Взято 45,5 г хлорида, 43 г CH_3COOK, 46,5 мл ледяной уксусной кислоты. Смесь загружалась в автоклав емкостью в 250 мл и нагревалась при 180—200° в течение 18 час. Ацетат с т. кип. 147,5—148,5° был получен с выходом 52% теории d_4^{20} 0,8694, n_D^{20} 1,4122, *MR* найдено 45,88, вычислено 45,94.

Найдено %: C 52,65; H 10,40; Si 17,31
$C_7H_{16}SiO_2$. Вычислено %: C 52,46; H 10,06; Si 17,51

α-Оксиэтилтриметилсилан $(CH_3)_3SiCH(OH)CH_3$. Ацетат $(CH_3)_3SiCH(OCOCH_3)CH_3$ не удалось омылить смесью H_2SO_4 и CH_3OH в условиях, принятых для омыления ацетатов первичных кремнийсодержащих спиртов. Омыление щелочью прошло хорошо. Было взято 18,4 г ацетата, 55 мл 20% раствора KOH в этиловом спирте. Смесь кипятилась в течение 8 час. на водяной бане, после чего с выходом в 42% от теории был отогнан $(CH_3)_3SiCH(OH)CH_3$, т. кип. 127,3°, d_4^{20} 0,8303, n_D^{20} 1,4241, *MR* найдено 36,34, вычислено 36,46.

Найдено %: C 50,50; H 12,01; Si 23,49
$C_5H_{14}SiO$. Вычислено %: C 50,79; H 11,94; Si 23,74

α-Хлорэтилдиметилэтилсилан $(C_2H_5)(CH_3)_2SiCH(Cl)CH_3$. По рассмотренной выше реакции из $(C_2H_5)(Cl)_2SiCH(Cl)CH_3$ был получен с 44% выходом $(C_2H_5)(CH_3)_2SiCH(Cl)CH_3$ с т. кип. 144,2° при 744 мм, d_4^{20} 0,8900, n_D^{20} 1,4350, *MR* найдено 44,18, вычислено 44,38.

Найдено %: C 48,29; H 10,25; Cl 23,24; Si 17,92
$C_6H_{15}SiCl$. Вычислено %: C 47,82; H 10,03; Cl 23,53; Si 18,62

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

Поступило
18 VIII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. А. Чернышев, ДАН, **94**, № 4 (1954). [2] В. А. Пономаренко, В. Ф. Миронов, ДАН, **96**, 485 (1954). [3] J. L. Speier, Англ. пат. 629719; Chem. Abstr., **44**, 3518 (1950); Англ. пат. 629491; Chem. Abstr., **44**, 5899 (1950); англ. пат. 855709 (1952); Zbl., 2520 (1953). [4] К. А. Андрианов, Я. И. Миндлин, Н. С. Лезнов, ДАН, **94**, 873 (1954). [5] P. A. Di-Giorgio, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, JACS, 70, 3512 (1948); Ch. Tamborsky, H. W. Post, J. Org. Chem., **17**, 1400 (1952). [6] F. Runge, W. Zimmermann, Chem. Ber., **87**, 282 (1954). [7] L. H. Sommer, F. C. Whitmore, JACS, **68**, 485 (1946). [8] L. H. Sommer, D. L. Bailey et al., J. Am. Chem. Soc., **76**, 1613 (1954). [9] L. H. Sommer, D. L. Bailey et al., ibid., **68**, 1881 (1946). [10] L. H. Sommer, D. L. Bailey, F. C. Whitmore, ibid., **70**, 2869 (1948); С. Н. Ушаков, А. М. Итенберг, ЖОХ, **7**, 2495 (1937).