Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 2

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР К. А. АНДРИАНОВ и Л. В. ГОРНЕЦ

СИНТЕЗ АЛКИЛ(АРИЛ)АЛКОКСИСИЛАНОВ

В литературе описаны различные тетраалкоксисиланы и алкил(арил)-алкоксисиланы.

В настоящей работе приводятся данные по синтезу и свойствам новых алкил(арил)алкоксисиланов, полученных этерификацией алкил-(арил)галоидосиланов различными спиртами по общей схеме реакции:

$$R_nSiCl_{4-n} + (4-n)R'OH + (4-n)C_5H_5N \rightarrow R_nSi(OR')_{4-n} + (4-n)C_5H_5N\cdot HCl,$$

где R — метильный или фенильный радикал; R′—изо-C_4H_9, изо-C_5H_{11}, втор. C_8H_{17}, *н*-$C_{18}H_{37}$; $n = 1$ или 2.

В процессе реакции было изучено влияние числа органических радикалов, связанных с кремнием, на выход алкоксисиланов. При этом было установлено, что выход метилалкоксисиланов оставался примерно постоянным для метилтриалкоксисиланов, диметилдиалкоксисиланов и триметилтриалкоксисиланов. Фенилтриалкоксисиланы получаются с бо́льшими выходами, чем метилалкоксисиланы. Увеличение молекулярного веса спирта, взятого для этерификации алкил(арил)галоидосиланов, не оказывает существенного влияния на выход метилалкоксисиланов и фенилалкоксисиланов.

По указанной реакции были получены новые метилалкоксисиланы и фенилалкоксисиланы, свойства которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Соединение	Формула	Т. кип. в °С и давл. в мм рт. ст.	d_2^{20}	n_D^{20}	Мол. рефракции	
					найд.	выч.
Метилтриизоамилоксисилан	$CH_3Si(O-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle |}{\overset{\displaystyle |}{CH}}}})_3$	110—111/3	0,8670	1,4160	87,99	88,12
Метилтриоктоксисилан	$CH_3Si(O-\underset{\displaystyle C_6H_{13}}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle |}{\overset{\displaystyle |}{CH}}}})_3$	180—183/3	0,8598	1,4310	129,5	129,79
Фенилтриоктоксисилан	$C_6H_5Si(O-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle |}{\overset{\displaystyle |}{CH}}}})_3$	214—215/3	0,9022	1,4610	149,05	149,61
Диметилдиизоамилоксисилан	$(CH_3)_2Si(O-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle |}{\overset{\displaystyle |}{CH}}}})_2$	0—72/3	0,8379	1,4120	68,83	68,84
Диметилдиоктоксисилан	$(CH_3)_2Si(O-\underset{\displaystyle C_6H_{13}}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle |}{\overset{\displaystyle |}{CH}}}})_2$	142—144/3	0,8436	1,4260	97,92	99,96
Триметилоктодецилоксисилан	$(CH_3)_3Si(OCH_2-C_{17}H_{35})$	189—191/3	0,8210	1,4400	109,72	109,75

Экспериментальная часть

Для синтеза алкил(арил)алкоксисиланов использовались алкил(арил)-хлорсиланы, имеющие следующие характеристики: метилтрихлорсилан — т. кип. 65,4 — 66,2°: Cl 70,10 %; диметилдихлорсилан — т. кип. 69 — 70°; Cl 55,08 %; триметилхлорсилан — т. кип. 56 — 58°; Cl 32,50 %; фенилтрихлорсилан — т. кип. 196 — 202°; Cl 50,10 %.

Метод получения алкил(арил)алкоксисиланов. Реакция проводилась в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром. В колбу загружался спирт, высушенный над сульфатом натрия и дважды разогнанный, пиридин для связывания выделяющегося в процессе реакции хлористого водорода и бензол, как разбавитель реакционной смеси. Спирт вводился в 10 % избытке против теоретически необходимого. Смесь реагентов перемешивалась при 7 — 10° и при этой температуре постепенно вводился соответствующий алкил(арил)хлорсилан. По добавлении всего алкил(арил)хлорсилана реакционная масса перемешивалась 1 час при 7 — 10°, затем нагревалась до 75 — 80°, и перемешивание продолжалось при этой температуре еще 3 часа.

Выпавший солянокислый пиридин отделялся от реакционной массы фильтрованием на воронке Бюхнера. Фильтрат промывался водой до удаления ионов хлора, сушился сульфатом натрия до полного просветления и подвергался разгонке. При нормальном давлении отгонялась основная масса бензола, после чего эфир подвергали многократной (обычно 3 — 4 раза) перегонке под вакуумом для выделения чистого продукта.

Получение метилтриизоамилоксисилана. В реакционную колбу загружалось 3,3 моля изоамилового спирта, 3 моля пиридина и 300 г бензола. В смесь вводился 1 моль метилтрихлорсилана в течение 2 час. Фракция 110 — 111°/3 мм рт. ст. соответствовала метилтриизоамилоксисилану. Выход фракции 50 %.

Найдено %: SiO_2 20,74
Вычислено %: SiO_2 19,73

n_D^{20} 1,4160; d_4^{20} 0,8670. Вязкость кинематическая в сантистоксах: при + 20° 2,9; при + 90° 1,55.

Получение метилтриоктоксисилана. В реакционную колбу загружалось 3,3 моля вторичного октилового спирта, 3 моля пиридина и 300 г бензола. Метилтрихлорсилан в количестве 1 моля вводился в реакционную смесь в течение 2 час. Фракция 180 — 183°/3 мм рт. ст. соответствовала метилтриоктоксисилану. Выход фракции 47,5 %.

Найдено %: SiO_2 19,65
Вычислено %: SiO_2 18,51

n_D^{20} 1,4310; d_4^{20} 0,8598. Вязкость кинематическая в сантистоксах: при + 20° 8,12; при + 90° 1,88.

Получение диметилдиизоамилоксисилана. В реакционную колбу загружалось 2,2 моля изоамилового спирта, 2 моля пиридина и 250 г бензола. Диметилдихлорсилан в количестве 1 моля вводился в реакцию в течение 1 часа 20 мин. Фракция 70 — 72°/3 мм рт. ст. соответствовала диметилдиизоамилоксисилану. Выход фракции 56 %.

Найдено %: SiO_2 26,03
Вычислено %: SiO_2 25,82

n_D^{20} 1,4120; d_4^{20} 0,8379. Вязкость кинематическая в сантистоксах при + 20° 2,17.

Получение диметилдиоктоксисилана. В реакционную колбу загружалось 2,2 моля вторичного октилового спирта, 2 моля

пиридина и 250 г бензола. Диметилдихлорсилан в количестве 1 моля вводился в течение 2 час. Фракция с т. кип. 142 — 144°/3 мм рт. ст. соответствовала диметилдиоктоксисилану. Выход ее составлял 43 %.

Найдено %: SiO_2 19,74
Вычислено %: SiO_2 18,90

n_D^{20} 1,4260; d_4^{20} 0,8436. Вязкость кинематическая в сантистоксах при + 20° 4,27.

Получение фенилтриоктоксисилана. В реакционную колбу загружалось 3,3 моля вторичного октилового спирта, 3 моля пиридина и 300 г бензола. 1 моль фенилтрихлорсилана вводился в течение 2 час. 30 мин. Фракция 214 — 215°/3 мм рт. ст. соответствовала фенилтриоктоксисилану. Выход фракции 59,8 %.

Найдено %: SiO_2 12,77
Вычислено %: SiO_2 12,19

n_D^{20} 1,4610; d_4^{20} 0,9022. Вязкость кинематическая в сантистоксах: при + 20° 14,36, при + 90° 2,75.

Получение триметилоктодецилоксисилана. В реакционную колбу загружалось 0,55 моля октодецилового спирта, 0,5 моля пиридина и 150 г бензола. Триметилхлорсилан в количестве 0,5 моля вводился в реакционную смесь в течение 55 мин. Выход фракции 189 — 191°/3 мм рт. ст. составлял 55 %.

Найдено %: SiO_2 16,98
Вычислено %: SiO_2 17,54

n_D^{20} 1,4400; d_4^{20} 0,8210.

Поступило
21 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] К. А. Андрианов, О. И. Грибанова, ЖОХ, 8, в. 6, 658 (1938). [2] К. А. Андрианов, ДАН, 28, № 1, 66 (1940). [3] М. А. Калинин, ДАН, 18, № 7, 431 (1938). [4] М. А. Калинин, ДАН, 28, 365 (1940). [5] R. O. Sauer, J. Am. Chem. Soc., 68, 138 (1946). [6] D. Ridge, M. Todd, J. Chem. Soc., 2637 (1949). [7] W. Wardlaw, D. C. Bradley, Research (London), 3, 462 (1950). [8] A. F. Rielly, H. W. Post, J. Org. Chem., 16, № 3, 383 (1951). [9] W. Gerrard, J. Jones, J. Chem. Soc., 1690 (1952).