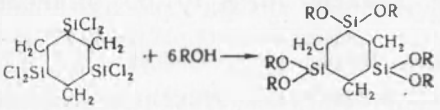
Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 1

ХИМИЯ

Академик А. В. ТОПЧИЕВ, Н. С. НАМЕТКИН и В. И. ЗЕТКИН

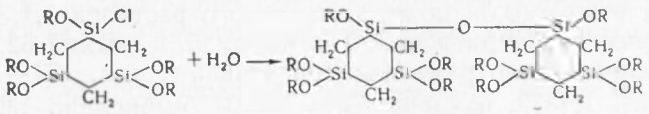
ПОЛУЧЕНИЕ ГЕКСАЛКОКСИПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОТРИМЕТИЛЕНТРИСИЛАНА

Ранее (1) нами были описаны кремнеуглеводороды ряда циклотриметилентрисилана, полученные при взаимодействии 1,1,3,3,5,5-гексахлорциклотриметилентрисилана с магнийорганическими соединениями. В настоящем сообщении нами описываются гексалкоксипроизводные циклотриметилентрисилана, полученные при взаимодействии 1,1,3,3,5,5-гексахлорциклотриметилентрисилана с метиловым, этиловым, пропиловым и *н*-первичным бутиловым спиртами, по следующей схеме:



Реакция образования гексалкоксипроизводных циклотриметилентрисилана сопровождается образованием продуктов конденсации. Количество продуктов конденсации уменьшается с увеличением молекулярного веса спирта, что связано с его активностью в реакциях с хлористым водородом. Вода, образующаяся при взаимодействии хлористого водорода со спиртом, вызывает гидролиз с последующей конденсацией под влиянием находящегося в реакционной смеси хлористого водорода по схеме:





1,1,3,3,5,5-гексахлорциклотриметилентрисилан был выделен нами из продуктов реакции хлористого метилена с кремнием (т. кип. 133—134° при 10 мм; т. пл. 85°).

Экспериментальная часть

Опыты по получению гексалкоксипроизводных циклотриметилентрисилана проводились в трехгорлой колбе, снабженной капельной воронкой, обратным холодильником и стеклянной трубкой, через которую в течение всего опыта пропускался сухой азот. В колбу загружалась смесь соответствующих количеств абсолютированных спирта и диэтиламина, к которым медленно при интенсивном охлаждении добавлялся толуольный раствор 1,1,3,3,5,5-гексахлорциклотриметилентрисилана. По добавлении всего гексахлорида реакционная смесь нагревалась 3—3,5 часа при 50—90°, после чего отгонялись избыток спирта, амина и растворитель, а продукт реакции разгонялся в вакууме. Диэтиламин использовался как акцептор хлористого водорода.

1,1,3,3,5,5-гексаметоксициклотриметилентрисилан $[(CH_3O)_2SiCH_2]_3$. Из 40 г (1,25 моля) метилового спирта, 60 г (0,82

моля) диэтиламина и 40 г (0,12 моля) толуольного раствора 1,1,3,3,5,5-гексахлорциклотриметилентрисилана. Получено 23 г (выход 62,2%) 1,1,3,3,5,5-гексаметоксициклотриметилентрисилана; т. кип. 105—106° (1,5 мм); d_4^{20} 1,1172; n_D^{20} 1,4376; найдено MR_D 73,37, вычислено 75,12.

Найдено %: C 34,67; 34,53; H 8,05; 8,02
$C_9H_{24}O_6Si_3$. Вычислено %: C 34,59; H 7,74

После отгонки 1,1,3,3,5,5-гексаметоксициклотриметилентрисилана получена фракция с т. кип. 198—203° (5 мм), которая представляет продукт конденсации гексаметоксициклотриметилентрисилана—бис-(1,1,3,3,5-пентаметоксициклотриметилентрисилан)оксид $(CH_3O)_{10}Si_6(CH_2)_6O$. Получено 5 г (выход 14,5%); d_4^{20} 1,1628; n_D^{20} 1,4548; найдено MR_D 135,06, вычислено 137,08.

Найдено %: C 33,12; 32,75; H 7,32; 7,37
$C_{16}H_{42}O_{11}Si_6$. Вычислено %: C 33,18; H 7,31

Молекулярный вес: найдено 572; 565; вычислено 578,9.

1,1,3,3,5,5-гексаэтоксициклотриметилентрисилан $[(C_2H_5O)_2SiCH_2]_3$. Из 50 г (1,1 моля) этилового спирта, 60 г (0,82 моля) диэтиламина и 40 г (0,12 моля) толуольного раствора 1,1,3,3,5,5-гексахлорциклотриметилентрисилана. Получено 30 г (выход 64%) 1,1,3,3,5,5-гексаэтоксициклотриметилентрисилана; т. кип. 132—133° (5 мм); d_4^{20} 1,0152; n_D^{20} 1,4336; найдено MR_D 101,60, вычислено 102,90.

Найдено %: C 45,19; 45,19; H 9,29; 9,23
$C_{15}H_{36}O_6Si_3$. Вычислено %: C 45,41; H 9,15

После отгонки 1,1,3,3,5,5-гексаэтоксициклотриметилентрисилана получена фракция с т. кип. 230—235° (5 мм), которая представляет продукт конденсации гексаэтоксициклотриметилентрисилана — бис-(1,1,3,3,5-пентаэтоксициклотриметилентрисилан)оксид $(C_2H_5O)_{10}Si_6(CH_2)_6O$. Получено 6 г (выход 16%); d_4^{20} 1,0621; n_D^{20} 1,4425; найдено MR_D 179,48, вычислено 183,38.

Найдено %: C 43,31; 43,44; H 9,18; 9,20
$C_{26}H_{62}Si_6O_{11}$. Вычислено %: C 43,42; H 8,70

Молекулярный вес: найдено 689; 688; вычислено 719,1.

1,1,3,3,5,5-гексапропоксициклотриметилентрисилан $[(C_3H_7O)_2SiCH_2]_3$. Из 60 г (1 моль) пропилового спирта, 50 г (0,68 моля) диэтиламина и 30 г (0,09 моля) толуольного раствора 1,1,3,3,5,5-гексахлорциклотриметилентрисилана. Получено 27 г (выход 62,8%) 1,1,3,3,5,5-гексапропоксициклотриметилентрисилана; т. кип. 171—172° (4 мм); d_4^{20} 0,9691; n_D^{20} 1,4372; найдено MR_D 130,04, вычислено 130,68.

Найдено %: C 52,58; 52,56; H 10,15; 10,01
$C_{21}H_{48}O_6Si_3$. Вычислено %: C 52,45; H 10,06

1,1,3,3,5,5-гексабутоксициклотриметилентрисилан $[(C_4H_9O)_2SiCH_2]_3$. Из 60 г (0,81 моля) *н*-первичного бутилового спирта, 50 г (0,68 моля) диэтиламина и 30 г (0,09 моля) толуольного раствора 1,1,3,3,5,5-гексахлорциклотриметилентрисилана. Получено 32 г (выход 64%) 1,1,3,3,5,5-гексабутоксициклотриметилентрисилана; т. кип. 196—197° (1,5 мм); d_4^{20} 0,9520; n_D^{20} 1,4431; найдено MR_D 157,38, вычислено 158,46.

Найдено %: C 57,26; 57,09; H 10,64; 10,65
$C_{27}H_{60}O_6Si_3$. Вычислено %: C 57,41; H 10,71

Все полученные алкоксипроизводные циклотриметилентрисилана представляют собой бесцветные маслянистые жидкости.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
18 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, В. И. Зеткин, ДАН, 93, 1045 (1953).