Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 3

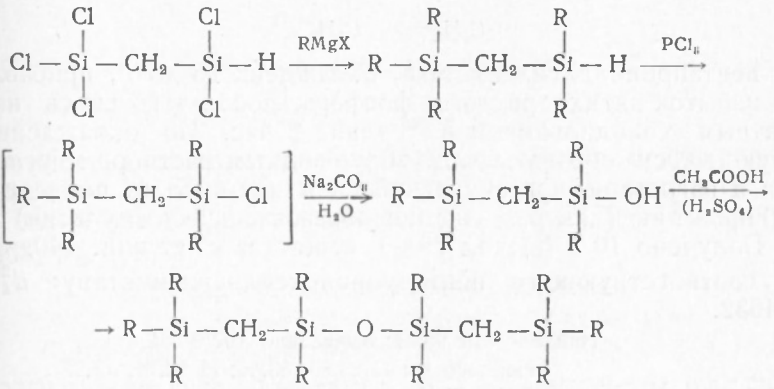
*ХИМИЯ*

Н. С. НАМЕТКИН, академик А. В. ТОПЧИЕВ и Л. С. ПОВАРОВ

# СИНТЕЗ ЛИНЕЙНЫХ ТЕТРАМЕРОВ С СИЛОКСАНОУГЛЕРОДНОЙ ЦЕПЬЮ С ПРОПИЛЬНЫМИ И БУТИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

В настоящем сообщении нами описываются пентаалкилпроизводные дисиланметана, пентаалкилоксипроизводные дисиланметана и линейные тетрамеры с силоксаноуглеродной цепью с пропильными и бутильными радикалами.

Проведенное исследование, являющееся продолжением ранее опубликованных нами работ по синтезу соединений с силоксаноуглеродной цепью с различными органическими радикалами ([1], [2]), можно представить следующей общей схемой:



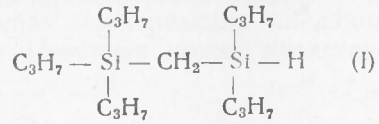
где R—$C_3H_7$; $C_4H_9$.

Как мы отмечали ([2]), замещение водорода (связь Si — H) в пентаалкилпроизводных дисиланметана на окси-группы с увеличением органического радикала протекает в более жестких условиях. Аналогично в более жестких условиях протекает конденсация пентаалкилоксипроизводных дисиланметана.

Пентапропил- и пентабутилоксипроизводные дисиланметана мы синтезировали через соответствующие хлорпроизводные, полученные при взаимодействии пентапропилдисиланметана и пентабутилдисиланметана с пятихлористым фосфором.

В наших опытах при синтезе пентапропил- и пентабутилдисиланметана частично образовывались продукты неполного замещения хлора на органические радикалы, что после гидролиза приводило к загрязнению пентаалкилпроизводных гидроксилсодержащими соединениями. Пентапропилдисиланметан выделялся разгонкой на вакуумной колонке, а очистку пентабутилдисиланметана мы проводили обработкой бромистоводородной кислотой. Гидроксилсодержащие соединения при взаимодействии с бромистоводородной кислотой конденсировались и пентабутилдисиланметан от продуктов конденсации легко отгонялся.

Получение пентапропилдисиланметана (I).



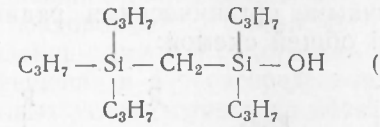
(I)

К предварительно приготовленному эфирному раствору магнийбромпропила из 369 г (3 моля) бромистого пропила из 73 г (3 моля) магния в 500 мл эфира из капельной воронки добавляли раствор 75 г (0,3 моля) пентахлордисиланметана в 150 мл эфира. Реакционную смесь нагревали на водяной бане в течение 32 час., после чего разлагали 10% соляной кислотой. Эфирный слой промывали, сушили и разгоняли. Получено 62 г (выход 72%) вещества с т. кип. 134—135° при 7 мм, соответствующего пентапропилдисиланметану. После разгонки на вакуумной колонке пентапропилдисиланметан имел $d_4^{20}$ 0,8183; $n_D^{20}$ 1,4570.

Найдено *MR* 95,40; вычислено *MR* 95,73.

$C_{16}H_{38}Si_2$. Вычислено %: C 67,07; H 13,37 — Найдено %: C 66,95; 67,01; H 13,26; 13,34

Получение пентапропилоксидисиланметана (II).



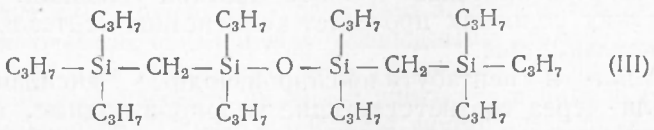
(II)

К 12 г пентапропилдисиланметана, охлажденного до 0°, прибавляли частями избыток пятихлористого фосфора, после чего смесь нагревали с обратным холодильником в течение 2 час. По охлаждении реакционную массу обрабатывали 20% водным раствором углекислого натрия и нагревали. Органический слой промывали, подвергали центрифугированию (для разрушения образовавшейся эмульсии) и разгоняли. Получено 10 г (выход 79%) вещества с т. кип. 140—141° при 4 мм, соответствующего пентапропилоксидисиланметану: $d_4^{20}$ 0,8703; $n_D^{20}$ 1,4632.

Найдено *MR* 95,77; вычислено *MR* 96,01.

$C_{16}H_{38}OSi_2$. Вычислено %: C 63,52; H 12,66 — Найдено %: C 63,60; 63,66; H 12,71; 12,75

Получение тетрамера с силоксаноуглеродной цепью — бис (пентапропилдисиланметан)оксида (III).



(III)

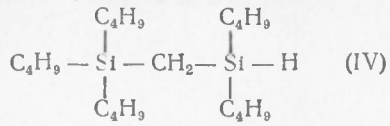
20 г пентапропилоксидисиланметана кипятили в течение 2 час. с 50 мл уксусной кислоты, в которую добавляли несколько капель концентрированной серной кислоты. Продукт промывали водой до нейтральной реакции, подвергали центрифугированию и разгоняли. После вторичной разгонки над металлическим натрием получено 13 г (выход 67%) вещества с т. кип. 209—211° при 1,5 мм, соответствующего бис(пентапропилдисиланметан)оксиду: $d_4^{20}$ 0,8662; $n_D^{20}$ 1,4667.

Найдено *MR* 188,00; вычислено *MR* 188,56.

$C_{32}H_{74}OSi_4$. Вычислено %: C 65,45; H 12,71 — Найдено %: C 65,35; 65,58; H 12,59; 12,68

Мол. вес найдено 590; 583; вычислено 587

Получение пентабутилдисиланметана (IV).



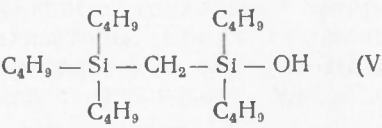
(IV)

К предварительно приготовленному эфирному раствору магнийбромбутила из 411 г (3 моля) бромистого бутила и 73 г (моля) магния в 600 мл эфира из капельной воронки приливали раствор 75 г (0,3 моля) пентахлордисиланметана в 150 мл эфира. Реакционную смесь нагревали в течение 30 час., эфир отгоняли, после чего продолжали нагревание еще 10 час. при 100—120°. Затем, по охлаждении, реакционную смесь разлагали 10% соляной кислотой и экстрагировали органический слой эфиром. Эфирный раствор промывали, сушили и разгоняли. Полученную фракцию с т. кип. 167—168° при 3 мм кипятили с концентрированным водным раствором бромистоводородной кислоты и подвергали вторичной разгонке. Получено 72 г (выход 68%) вещества с т. кип. 172—174° при 4 мм, соответствующего пентабутилдисиланметану: $d_4^{20}$ 0,8241; $n_D^{20}$ 1,4608.

Найдено *MR* 118,73; вычислено *MR* 118,88.

$C_{21}H_{48}Si_2$. Найдено %: C 70,71; 70,57; H 13,47; 13,53
Вычислено %: C 70,74; H 13,56

Получение пентабутилоксидисиланметана (V).



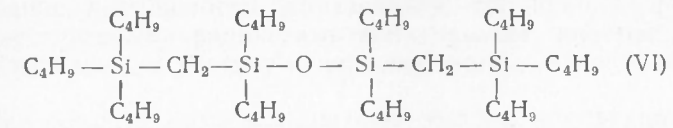
(V)

Пентабутилоксидисиланметан получали аналогично пентапропилоксидисиланметану. Из 20 г пентабутилдисиланметана получено 14 г (выход 66,8%) пентабутилоксидисиланметана. Т. кип. 170—171° при 2 мм; $d_4^{20}$ 0,8668; $n_D^{20}$ 1,4653.

Найдено *MR* 119,02; вычислено *MR* 119,16.

$C_{21}H_{48}OSi_2$. Найдено %: C 67,71; 67,64; H 12,94; 12,83
Вычислено %: C 67,67; H 12,98

Получение тетрамера с силоксаноуглеродной цепью — бис(пентабутилдисиланметан)оксида (VI).



(VI)

Бис(пентабутилдисиланметан)оксид получали аналогично бис(пентапропилдисиланметан)оксиду. Из 25 г пентабутилоксидисиланметана получено 15 г (выход 60%) тетрамера. Т. кип. 244—246° при 2 мм; $d_4^{20}$ 0,8617; $n_D^{20}$ 1,4672. Найдено *MR* 234,33; вычислено *MR* 234,86.

$C_{42}H_{94}OSi_4$. Найдено %: C 69,23; 69,04; H 13,12; 13,16
Вычислено %: C 69,35; H 13,03
Мол. вес найдено 728; 738; вычислено 727.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
6 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, Л. С. Поваров, ДАН, 97, № 1 (1954). [2] Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, Л. С. Поваров, ДАН, 99, № 3 (1954).