Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 5

ХИМИЯ

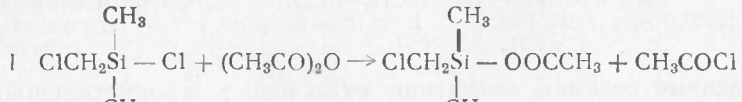
Член-корреспондент АН СССР К. А. АНДРИАНОВ и М. А. ГОЛУБЕНКО

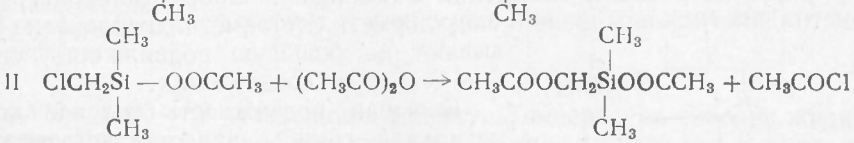
О РЕАКЦИЯХ ЗАМЕЩЕНИЯ α-ГАЛОИДА ХЛОРМЕТИЛДИМЕТИЛХЛОРСИЛАНА И БИС(ХЛОРМЕТИЛ)ТЕТРАМЕТИЛДИСИЛОКСАНА

В литературе описаны способы получения α-галоидалкилгалоидсиланов и отдельные их превращения путем реакций замещения галоида, связанного с кремнием, на алкокси группы ([1,2]), а также исследование реакций замещения α-галоида в метильном радикале на полярные группы ([3,4]).

В настоящей работе были проведены синтезы новых соединений, используя реакции замещения α-галоида в хлорметилдиметилхлорсилане и бис(хлорметил)тетраметилдисилоксане.

При действии избытка уксусного ангидрида на хлорметилдиметилхлорсилан, наряду с реакцией ацетилирования кремния по связи Si — Cl, происходит замещение хлора хлорметильной группы на ацетокси-группу по следующей схеме:

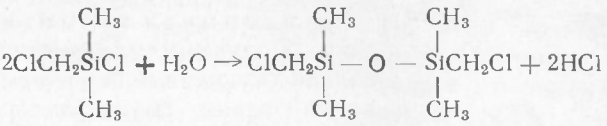




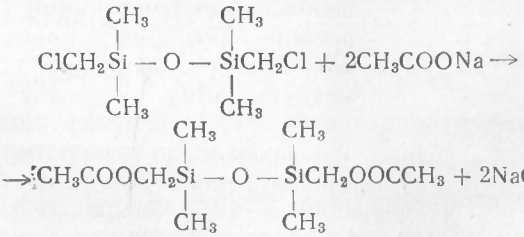
Вторая реакция представляет интерес в том отношении что позволяет судить о значительной подвижности галоида в хлорметильной группе по сравнению с хлорметилтриметилсиланом, у которого замещение галоида на ацетокси-группу ([5]) имеет место только при действии уксуснокислого калия при нагреве в автоклаве.

Нами также проведено ацетилирование симметричного бис(хлорметил)-тетраметилдисилоксана.

Бис(хлорметил)тетраметилдисилоксан был получен путем гидролиза α-хлорметилдиметилхлорсилана по реакции:



В бис(хлорметил)тетраметилдисилоксане оба галоида при действии уксуснокислого натрия замещаются на ацетокси-группы по реакции:



Кроме реакций ацетилирования, используя подвижный галоид метильного радикала, мы провели реакции аминирования действием анилина на соединения, содержащие подвижный α-галоид.

Для того чтобы избежать реакции анилина с кремнием по связи Si — Cl, галоид, связанный с кремнием, был замещен на алкокси-группу по реакции:

$$ClCH_2Si(CH_3)_2Cl + C_2H_5OH \rightarrow ClCH_2Si(CH_3)_2OC_2H_5 + HCl$$

Реакции замещения α-галоида в хлорметилдиметилэтоксисилане и бис-(хлорметил)тетраметилдисилоксане легко протекают при действии аналина в толуоле, по следующим схемам:

$$ClCH_2Si(CH_3)_2OC_2H_5 + 2C_6H_5NH_2 \rightarrow C_6H_5NHCH_2Si(CH_3)_2OC_2H_5 + C_6H_5NH_2 \cdot HCl$$

$$ClCH_2Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2CH_2Cl + 4C_6H_5NH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5NHCH_2Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2CH_2NHC_6H_5 + 2C_6H_5NH_2 \cdot HCl$$

Приведенные реакции замещения α-галоида в хлорметильной группе хлорметилдиметилхлорсилана и бис(хлорметил)тетраметилдисилоксане указывают на большую подвижность связи C — Cl в этих соединениях.

Большая подвижность галоида хлорметильной группы представляет теоретический интерес и намечает возможности синтеза путем замены галоида, находящегося в α-положении, на другие группы. При помощи описанных выше реакций были синтезированы новые соединения и установлены их свойства (табл. 1).

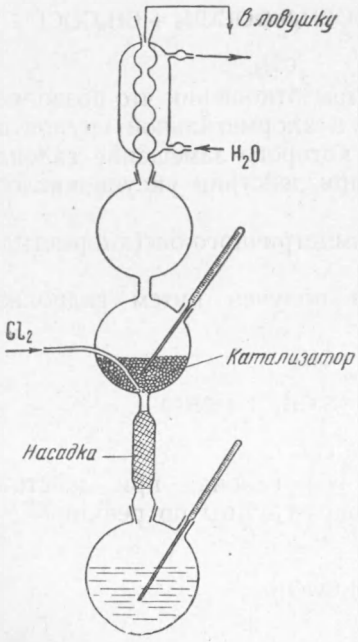
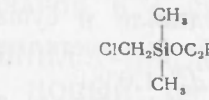
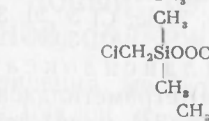
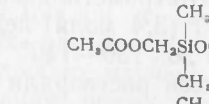
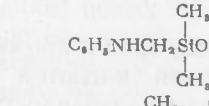
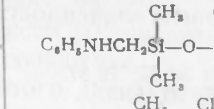
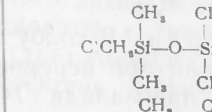
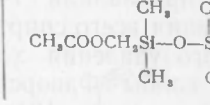


Рис. 1

Экспериментальная часть

α-хлорметилдиметилхлорсилан. Получение хлорметилдиметилхлорсилана осуществляли путем парофазного хлорирования триметилхлорсилана. Для проведения реакции хлорирования был использован прибор Н. И. Курсанова с небольшими изменениями (рис. 1). Хлорирование проводили, применяя в качестве катализатора активированный уголь или медную сетку. В колбу прибора помещали 217 г (2 моля) триметилхлорсилана и нагревали до температуры кипения. Для хлорирования был взят триметилхлорсилан с т. кип. 57—58°, содержащий 5—10% четыреххлористого кремния. После того как пары триметилхлорсилана поступали в нижний шар, который являлся реакционной зоной и был заполнен активированным углем или медной сеткой, в него пропускали хлор. Скорость подачи

Таблица 1

Вещество	Химическая формула	Т. кип., °С	Давление, мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D вычисл.	MR_D найдено
Хлорметилдиметилэтоксисилан		131,5	745	1,4185	0,9512	40,41	40,20
Хлорметилдиметилацетоксисилан		42—45	7	1,4345	1,0612	40,51	40,84
Ацетоксиметилдиметилацетоксисилан		66—69	7	1,4388	1,0420	46,70	47,21
Фениламинометилдиметилэтоксисилан		117—120	5	1,5100	0,9656	64,50	65,00
Бис (фениламинометил) тетраметилдисилоксан		188—192	5	1,5364	1,0199	104,68	105,70
Бис (хлорметил)-тетраметилдисилоксан		204	745	1,4398	1,0381	58,60	58,90
Бис (ацетоксиметил) тетраметилдисилоксан		249,5	750	1,4228	0,9981	70,90	70,65

хлора была 60—80 пузырьков в минуту. Температура кипения жидкости в процессе хлорирования повышалась и при достижении в колбе температуры 100° хлорирование прекращали.

Полученный продукт разгоняли на колонке в 10 теоретических тарелок. Выделено 139 г хлорметилдиметилхлорсилана с т. кип. 113,5—114,2°/750 мм.

Найдено %: Si 19,23; 19,37; Cl (по Фольгарду) 25,00; 24,92
$C_3H_9SiCl_2$. Вычислено %: Si 19,61; Cl (по Фольгарду) 24,78

Ацетоксиметилдиметилацетоксисилан и хлорметилдиметилацетоксисилан. В колбу помещали 124 г (0,87 моля) хлорметилдиметилхлорсилана и 120 г (1,2 моля) уксусного ангидрида. Смесь нагревали при перемешивании. По мере подъема температуры наблюдали конденсацию хлористого ацетила в приемнике. Синтез прекращали, когда поступление хлористого ацетила в приемник заканчивалось; температура реакционной жидкости достигала 112°.

Полученный продукт разгоняли в вакууме из колбы Клайзена.

Получено 42,7 г хлорметилдиметилацетоксисилана с т. кип. 42—45°/7 мм: n_D^{20} 1,4345; d_3^{20} 1,0612.

Найдено %: Cl 19,80; 20 25; Si 16,50; 16,21; $OCOCH_3$ 35,24; 35,12
$C_5H_{11}O_2ClSi$. Вычислено %: Cl 21,30; Si 16,80; $OCOCH_3$ 35,40

Кроме того, получено 36 г ацетоксиметилдиметилацетоксисилана с т. кип. 66—69° (7 мм): n_D^{20} 1,4388; d_4^{20} 1,0420.

Найдено %: Si 14,58; 14,50; $OCOCH_3$ (гидролиз.) 30,68; 30,75
$C_7H_{14}O_4Si$. Вычислено %: Si 14,73; $OCOCH_3$ 31,00

Бис(хлорметил)тетраметилдисилоксан. В 2-л колбу, помещали 1,2 л воды. При перемешивании из капельной воронки вводили 429 г

(3 моля) хлорметилдиметилхлорсилана. По окончании введения хлорметилдиметилхлорсилана смесь перемешивали 30 мин. Содержимое колбы переносили в делительную воронку и добавляли 0,5 л насыщенного раствора NaCl для лучшего отделения образовавшегося продукта гидролиза.

После 12 час. отстаивания полученный продукт отделяли и подвергали 3—5-кратной промывке водой до отсутствия иона хлора в промывных водах. После промывки продукт отделяли и сушили над серной кислотой. При перегонке получено 327 г бис(хлорметил)тетраметилдисилоксана т. кип. 204°/745 мм; n_D^{20} 1,4398; d_4^{20} 1,0381.

Найдено %: Si 23,81; 23,65; Cl 30,20; 30,02
$C_6H_{16}OCl_2Si_2$. Вычислено %: Si 24,01; Cl 30,66

Бис(ацетоксиметил)тетраметилдисилоксан. В колбу помещали 116 г (0,5 моля) бис(хлорметил)тетраметилдисилоксана, 102 г (1,25 моля) уксуснокислого натрия и 204 г (3,4 моля) ледяной уксусной кислоты. Реакционную смесь нагревали до 130—140° и перемешивали 8 час. По охлаждении реакционную смесь растворяли в воде и переносили в делительную воронку.

Полученный продукт отделяли от водного слоя и промывали 3—4 раза водой. Промытый продукт сушили над серной кислотой и перегоняли. Получено 97 г бис(ацетоксиметил)тетраметилдисилоксана т. кип. 249,5°/750 мм; n_D^{20} 1,4228; d_4^{20} 0,9981.

Найдено %: Si 20,05; 19,87
$C_{10}H_{22}O_5Si_2$. Вычислено %: Si 20,15

α-Хлорметилдиметилэтоксисилан. В колбу помещали 260 г (1,8 моля) хлорметилхлорсилана и нагревали при перемешивании.

При достижении температуры 60—80° прибавляли 142 г (3,1 моля абсолютного этилового спирта. После введения всего спирта реакционную смесь перемешивали при 80—90° до полного удаления хлористого водорода. Полученный продукт разгоняли из колбы Фаворского. Получено 221 г хлорметилдиметилэтоксисилана с т. кип. 131—132°/745 мм; n_D^{20} 1,4185; d_4^{20} 0,9512.

Найдено %: Si 18,54; 17,95; Cl 23,17; 22,91
$C_5H_{13}SiOCl$. Вычислено %: Si 18,37; Cl 23,22

Фениламинометилдиметилэтоксисилан. В колбу помещали 85 г (0,56 моля) хлорметилэтоксисилана и 160 г (1,72 моля) анилина. Смесь нагревали до 90—120° и перемешивали при этой температуре 4 часа.

По охлаждении образовавшийся осадок, который представлял собой солянокислый анилин, отделяли и промывали толуолом. Фильтрат разгоняли под вакуумом в колбе Клайзена. Получено 56,2 г продукта с т. кип. 117—120°/5 мм, n_D^{20} 1,5100; d_4^{20} 0,9656.

Найдено %: Si 13,05; 13,23; N 6,66; 6,49
$C_{11}H_{19}ONSi$. Вычислено %: Si 13,40; N 6,69

Бис(фениламинометил)тетраметилдисилоксан. В колбу помещали 150 г (0,65 моля) бис(хлорметил)тетраметилдисилоксана и 365 г (3,9 моля) анилина. Смесь нагревали до 90—110° и перемешивали при этой температуре 6 час. По охлаждении выпадал осадок, который представлял собой солянокислый анилин. Осадок отделяли и промывали толуолом. Фильтрат разгоняли под вакуумом в колбе Клайзена. Получено 58,8 г бис(фениламинометил)тетраметилдисилоксана, т. кип. 188—192°/5 мм, n_D^{20} 1,5364; d_4^{20} 1,0199.

Найдено %: Si 16,43; 15,88; N 7,75; 7,45
$C_{18}H_{28}ON_2Si$. Вычислено %: Si 16,29; N 8,13

Поступило
4 V 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] R. H. Krieble, J. R. Elliot, J. Am. Chem. Soc., **1945**, 67, 1810. [2] К. А. Андрианов и др., ДАН, **95**, № 2 (1954). [3] J. L. Speier, J. Am. Chem. Soc., **1949**, 71, 1474. [4] К. А. Андрианов, Л. М. Волкова, ДАН, **98**, № 1 (1954). [5] J. L. Speier, J. Am. Chem. Soc., **1948**, 70, 1117.