Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 6

ХИМИЯ

В. Ф. МИРОНОВ, В. Г. ГЛУХОВЦЕВ
и член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 1,1- И 1,2-БИС(ТРИМЕТИЛСИЛИЛ)ЭТИЛЕНОВ И β-ХЛОРВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА

В целях синтеза исходного сырья для получения 1,1- и 1,2-бис(триметилсилил)этиленов и β-хлорвинилтриметилсилана было проведено хлорирование хлором при освещении ультрафиолетовым светом α- и β-хлорэтилтрихлорсиланов и 1,2-бис(трихлорсилил)этана, ранее хлорировавшихся лишь SO_2Cl_2 ([1, 2]). Как уже отмечалось, хлорирование хлором увеличивает количество α-изомеров по сравнению с хлорированием SO_2Cl_2 ([1]).

В настоящем исследовании в случае β-хлорэтилтрихлорсилана был получен, помимо ββ-дихлорэтилтрихлорсилана, также α,β-дихлорэтилтрихлорсилан, который при хлорировании SO_2Cl_2 не образуется вовсе ([5,2]). При хлорировании α-хлорэтилтрихлорсилана отношение αα- и αβ-дихлорэтилтрихлорсиланов оказалось равным 1 : 0,6, в то время как при хлорировании SO_2Cl_2 это отношение равно 1:1 ([2]). Оба указанных дихлорида нагреванием с третичными ароматическими аминами были превращены в α- и β-хлорвинилтрихлорсиланы ((VI) и (VII)). 1,2-бис(трихлорсилил)-хлорэтан (I) был получен хлорированием 1,2-бис(трихлорсилил)этана в вышеуказанных условиях с выходом в ~95%. В (I) хлор, связанный с атомом углерода, находится в β-положении к одному из атомов кремния. При действии на (I) CH_3MgCl выделить продукт метилирования поэтому не удалось, был получен лишь $(CH_3)_3SiCH=CH_2$, так как (I), подобно $Cl_3SiCH_2CH_2Cl$ ([3]), под действием RMgX претерпевал β-распад.

$$1)\ Cl_3SiCHClCH_2SiCl_3 \xrightarrow{CH_3MgCl} (CH_3)_3SiCHClCH_2Si(CH_3)_3 \xrightarrow{CH_3MgCl} \longrightarrow [(CH_3)_3SiCl + (CH_3)_3SiCH=CH_2] \xrightarrow{CH_3MgCl} (CH_3)_4Si + (CH_3)_3SiCH=CH_2.$$

(I) под действием хинолина легко отщеплял HCl, образуя 1,2-бис(трихлорсилил)этилен (V), который затем метилировался до образования 1,2-бис(триметилсилил)этилена (X).

$$2)\ Cl_3SiCH=CHSiCl_3 + 6CH_3MgJ \longrightarrow (CH_3)_3SiCH=CHSi(CH_3)_3. \qquad (X)$$

Однако физические свойства этого соединения (см. табл. 1), сопоставленные со свойствами его структурных аналогов с ординарной и тройной связями, и особенно экзальтации MR_D (равная 0,83) первоначально вызвали у нас некоторые сомнения в чистоте полученного соединения (несмотря на отвечающие расчету данные элементарного анализа и родановое число). Поэтому были намечены как другой путь получения этого соединения, так и синтез его изомера 1,1-бис(триметилсилил) этилена (XII) по реакциям 3 и 4.

$$3)\ (CH_3)_3SiCH=CHCl + ClSi(CH_3)_3 \xrightarrow{Na} (CH_3)_3SiCH=CHSi(CH_3)_3 \qquad (X)$$

$$4)\ (CH_3)_3SiCCl=CH_2 + ClSi(CH_3)_3 \xrightarrow{Na} (CH_3)_3SiC(=CH_2)Si(CH_3)_3 \qquad (XII)$$

β-Хлорвинил-триметилсилан был получен, подобно уже известному $(CH_3)_3SiCCl=CH_2$ ([2]), метилированием β-хлорвинилтрихлорсилана.

Следует заметить, что, по аналогии с $Cl_3SiCH_2CH_2Cl$, а также с ме-

Таблица 1

	Т. кип. в °С	n_D^{20}	D_4^{20}	MR_D		
				найд.	выч.	Δ
$(CH_3)_3SiCH_2CH_2Si(CH_3)_3$ (4)	150—1	1,4204	0,7536	58,60	58,43	+0,17
$(CH_3)_3SiCH=CHSi(CH_3)_3$	145	1,4310	0,7589	58,79	57,96	+0,83
$(CH_3)_3SiC\equiv CSi(CH_3)_3$ (5)	134	1,4260	0,7703	56,65	56,82	—0,17

таллоорганическими соединениями как типа M — C — C — X (где M = Pb, Sn и др. (6)), так и типа M — C = C — X, которые под действием RMgX распадаются с выделением этилена или ацетилена, можно было ожидать, что метилирование $Cl_3SiCH=CHCl$ (в отличие от $Cl_3SiCCl=CH_2$) не удастся. Однако метилирование и использование полученного $(CH_3)_3SiCH=CHCl$ в реакции 3) прошли без какого-либо β-распада, что является специфической особенностью соединений данного типа, отличающей их от соединений типа M — C = C — X, характеризующихся ярко выраженным σ — σ-сопряжением. Однако, если $(CH_3)_3SiCH=CHCl$ характеризовался экзальтацией 0,3—0,4, то у (X), полученного как по реакции 2), так и по реакции 3), она достигала 0,8, а у 1,2-бис(триэтилсилил)этилена (также синтезированного по реакции 2)) 0,63.

Таблица 2

Формула		Т. пл. в °С	Т. кип. в °С	Р в мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D найд.	MR_D выч.	Выход в %
$Cl_3SiCH_2CH_2SiCl_3$		+24,5	201,5	740	1,4725**	1,4829**	56,12	56,21	—
$Cl_3SiCHCH_2SiCl_3$ (I)		—40— +5	225,0	737	1,4915	1,5774	60,89	61,05	96
$Cl_3SiCH=CHSiCl_3$*	(V)	+36,1	190,5	740	—	—	—	—	74
$Cl_3SiCHClCH_2Cl$	(III)	—	181,0	760	1,4850	1,5156	43,94	43,48	—
$Cl_3SiCH=CHCl$	(VII)	—	133	731	1,4745	1,4364	38,37	38,17	61
$Cl_3SiCCl=CH_2$	(VI)	—	124	740	1,4648	1,4243	38,01	38,17	
$(ClH_2)_3SiCH=CHCl$*	(VIII)	—	116,6	741	1,4380	0,8921	39,63	39,28	52
$(CH_3)_3SiCH=CHSi(CH_3)_3$*	A(X)	—18— —18,5	145,0	746	1,4310	0,7589	58,79	57,96	89,5
$(CH_3)_3SiCH=CHSi(CH_3)_3$*	B(X)	—	145,5	750	1,4308	0,7591	58,76	57,96	76
$(CH_3)_3SiCSi(CH_3)_3$*	(XII)	<—75	151,6	756,5	1,4374	0,7823	57,76	57,96	46,5
$(C_2H_5)_3SiCH=CHSi(C_2H_5)_3$*	(XI)	—	262—3	739	1,4615	0,8226	85,65	85,02	76,6
$(CH_3)_3SiCHCHSi(CH_3)_3$*	(XIII)	+27,8 —28	100	2	—	—	—	—	60

* Соединения, полученные впервые.
** Определено при $T=25°$.

Сравнение изомерных соединений (X) и (XII) показало резкое различие их физических и химических свойств. У (XII) практически не наблюдалось экзальтации MR_D. В то время как интенсивность характеристической линии двойной связи спектров комбинационного рассеяния света в (X) была достаточно велика и ширина ее достигала 20 $см^{-1}$, в (XII) эта линия едва просматривалась*. Скорость присоединения родана к (X) оказалась в 10 раз больше, чем к (XII), и в 6 раз превышала таковую для $(C_2H_5)_3SiCH=CH_2$**. Мы уже имели повод ранее отмечать наличие аналогичных повышенной реакционноспособности спектральных характеристик и экзальтации MR_D в β-алкенилсиланах, т. е. в соединениях, характеризующихся сопряжением кратной связью с поляризованной связью Si — C (σ — π-сопряжение). Весьма вероятно, что и в изученном

* Спектры снимались Ю. П. Егоровым.
** По определениям А. А. Бугорковой.

здесь примере пониженная реакционноспособность (XII), по сравнению с (X) может быть объяснена как отсутствием в (XII) цис- и транс-изомерии, так и сопряженной системы $\sigma - \sigma$-связей, имеющихся в соединении (X).

Свойства 5 ранее получавшихся соединений (но более детально здесь охарактеризованных), а также 6 полученных впервые кремнеорганических соединений представлены в табл. 2.

1,2-бис(трихлорсилил)хлорэтан $CH_3SiCHCH_2SiCl_3$ (1) (I). В кол-
$$\qquad\qquad\qquad

к которому добавлен по каплям расплавленный (V) (42 г). Эфир отогнан, а остаток в колбе нагревался на кипящей водяной бане более 9 час. Затем отогнанный эфир возвращен в колбу, содержимое разложено водой. После обычной обработки на колонке получено 22 г (X), т. кип. 143—145°. Выход 89,5%.

Найдено %:	C	56,06;	55,99;	H	11,82;	11,69;	Si 32,59; 32,35
$C_8H_{20}Si_2$. Вычислено %:	C	55,74;		H	11,69;		Si 32,55

Б. 10 г натрия расплавлены в 60 мл кипящего изооктана и быстро вращающейся мешалкой раздроблены в пыль. После охлаждения добавлено 250 мл эфира и 25 г $(CH_3)_3SiCl$, затем 2 мл (VIII) и через 10 мин. 0,5 мл этилацетата. Через 1 мин. началась реакция с равномерным кипением эфира, которое поддерживалось добавлением 27 г (VIII) в течение 2 час. Далее содержимое колбы кипятилось 4 часа, на следующий день отфильтровано от соли, которая промыта свежим эфиром. После отгонки эфира остаток разогнан на колонке. Получено 34 г (X), т. кип. 144—145°. Выход 76%.

1,2-бис(триэтилсилил)этилен $(C_2H_5)_3SiCH=CHSi(C_2H_5)_3$ (XI). К C_2H_5MgBr, полученному в 0,8 л эфира из 25 г Mg и 130 г C_2H_5Br, за 15 мин. прилит эфирный раствор 45 г (V). Эфир отогнан, а остаток нагревался 7 час. ~100°. После обычной обработки получено при перегонке из колбы 30,2 г (XI), т. кип. 262—267°. Выход 76,6%.

Найдено %:	C	65,62;	65,46;	H	12,46;	12,52;	Si 21,41; 21,89
$C_{14}H_{32}Si_2$. Вычислено %:	C	65,54;		H	12,57;		Si 21,87

1,1-бис(триметилсилил)этилен $[(CH_3)_3Si]_2C=CH_2$ (XII). К 9 г Na, раздробленных в 30 мл толуола, добавлено 0,5 л эфира, 20 г $(CH_3)_3SiCl$, 1 мл (IX) и ~1,5 мл этилацетата. После начала реакции добавляется 23,5 (IX) так, чтобы эфир умеренно кипел. После 2,5 час. кипячения и обычной обработки, на колонке получено 14 г (XII), т. кип. 150—151°. Выход 46,5%.

Найдено %:	C	55,97;	55,99;	H	11,50;	11,58;	Si 32,55; 32,57
$C_8H_{20}Si_2$. Вычислено %:	C	55,74;		H	11,69;		Si 32,55

1,2-бис(триметилсилил)-1,2-дибромэтан $(CH_3)_3SiCHCHSi(CH_3)_3$ (XIII).
| |
Br Br

К 11,4 г (X), охлажденным до ~—70°, постепенно добавлено 10,6 г брома, который поглощается энергично с разогреванием. Через 3 дня образовались крупные кристаллы, которые 4—5 раз расплавлялись и вновь выращивались при отфильтровании каждый раз маточной жидкости. Температура плавления кристаллов постепенно повысилась с 18 до 28°.

Найдено %:	C	28,94;	28,96;	H	6,14;	6,08;	Si	16,38;	16,28; Br 48,18; 48,15
$C_8H_{20}Br_2Si_2$. Вычислено %:	C	28,92;		H	6,06;		Si	16,89;	Br 48,16

Жидкая часть дибромида была перегнана при 100° (2,5 мм) и многократно вымораживалась со сливанием с кристаллов, т. пл. 7—10°, n_D^{20} 1,5005, d_4^{20} 1,3636. Как рацемат, так и мезоформа слегка дымят на воздухе.

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

Поступило
23 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. А. Чернышев, ДАН, 92, № 4, 687 (1954). [2] L. H. Sommer, D. L. Bailey, G. M. Goldberg, C. E. Buck, T. S. Bye, F. J. Evans, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 76, 1613 (1954). [3] А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 635 (1952). [4] А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, А. А. Щербакова, ДАН, 86, № 3, 559 (1952). [5] А. Д. Петров, Л. Л. Шуковская, ДАН, 86, № 3, 551 (1952). [6] К. А. Кочешков, И. Ф. Луценко, О. А. Реутов, Усп. хим., 18, 497 (1949); А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, А. К. Кочетков, Изв. АН СССР, ОХН, 29 (1948). [7] А. Д. Петров, Sovet Veda, 4, 624 (1954). [8] В. А. Пономаренко, В. Ф. Миронов, ДАН, 94, № 3, 483 (1954).