Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 6

ХИМИЯ

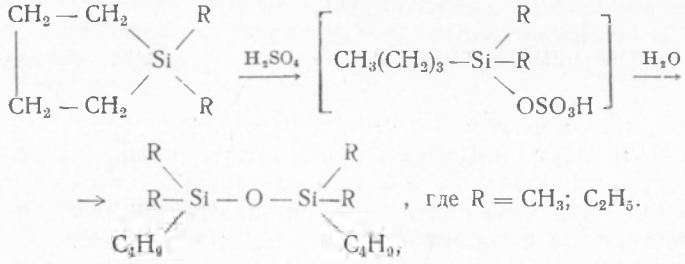
А. Ф. ПЛАТЭ, Н. А. БЕЛИКОВА и Ю. П. ЕГОРОВ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ДИАЛКИЛТЕТРАМЕТИЛЕНСИЛАНОВ С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 29 I 1955)

Известно, что при комнатной температуре тетраалкилсиланы вполне устойчивы по отношению к концентрированной серной кислоте. В связи с этим при получении тетраалкилсиланов серная кислота обычно используется для очистки их от возможных примесей. Однако, если тетразамещенные силаны содержат фенильную группу, то последняя отщепляется под действием концентрированной серной кислоты, в результате чего после обработки водой образуются соответствующий силанол и бензол ([1]). Соединения типа $(CH_3)_3Si(CH_2)_nX$ (где X — функциональная группа, например COOH, NH_2, $COCH_3$) при взаимодействии с серной кислотой ([2]) отщепляют одну метильную группу и образуют после обработки водой соответствующий дисилоксан и метан.

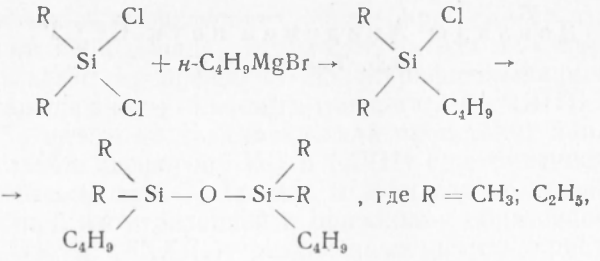
В настоящей работе показано, что, в противоположность тетраалкилсиланам, пятичленные циклические кремнеуглеводороды с атомом кремния в цикле реагируют с концентрированной серной кислотой. При этом происходит количественное расщепление связи Si — C в цикле и присоединение H_2SO_4 по месту разрыва; образующееся сульфопроизводное при обработке водой переходит в соответствующий дисилоксан:



Взаимодействие циклических кремнеуглеводородов с H_2SO_4 было изучено на примере диметилтетраметиленсилана и диэтилтетраметиленсилана. Для этого циклический кремнеуглеводород взбалтывался с конц. H_2SO_4 на качалке при комнатной температуре и образующийся гомогенный раствор обрабатывался водой.

Надо отметить, что получающийся в условиях опыта диметил-*н*-бутилдисилоксан хотя и реагирует с конц. H_2SO_4, но регенерируется из образующегося таким образом сульфопроизводного после обработки водой.

Строение полученных диметил-*н*-бутилдисилоксана и диэтил-*н*-бутилдисилоксана было доказано идентифицированием с продуктами, полученными встречным синтезом по схеме:

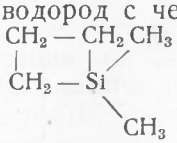


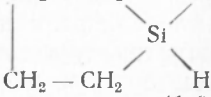
а также снятием их спектров комбинационного рассеяния света.

Как показали предварительные опыты, диметилпентаметиленсилан, т. е. шестичленный кремнеуглеводород с атомом Si в кольце, также реагирует с конц. H_2SO_4 при комнатной температуре. Однако реакция протекает труднее и идет по двум направлениям: с расщеплением кольца по связи Si — C и с отщеплением метильной группы от атома кремния.

Для сравнения прочности связи Si — C в цикле с прочностью этой же связи в ациклической системе по отношению к конц. H_2SO_4 было изучено взаимодействие тетраэтилсилана с H_2SO_4. Оказалось, что в аналогичных условиях из тетраэтилсилана при взбалтывании его с конц. H_2SO_4 в течение 9,5 час. при комнатной температуре образуется только 4% гексаэтилдисилоксана за счет отщепления одной этильной группы, остальное же количество его остается неизмененным.

Как можно видеть, в спектре диметил-*н*-бутилдисилоксана (см. ниже) присутствуют как частоты, характерные для группы CH_3 у Si (702; 1250 $см^{-1}$ ([4])), так и частоты, характерные для группы C_4H_9 — по нашим и литературным данным ([5]) (1048; 1079; 1192; 1445 $см^{-1}$), а также частота, отвечающая связи Si — O ([6]) в виде слабой линии у 786 $см^{-1}$. В работе Ульбриха ([6]) отмечается неустойчивость последней частоты, обусловливаемая малой массой атома кислорода по сравнению с массой атома кремния с радикалом. Эта же частота наблюдалась в спектре комбинационного рассеяния света триэтоксивинилэтинилсилана ([7]).

После того как эта работа была проведена, появилось сообщение Соммера ([3]) о том, что кремнеуглеводород с четырехчленным циклом, а именно диметилтриметиленсилан  , при взаимодействии с конц. H_2SO_4 при комнатной температуре также расщепляет цикл по связи Si — C и дает диметил-*н*-пропилдисилоксан. Следовательно, свойство расщеплять связь Si — C при взаимодействии с конц. H_2SO_4 является общим для четырех-, пяти- и шестичленных циклических кремнеуглеводородов с одним атомом кремния в цикле.

Предварительные результаты электронографического исследования * тетраметиленсилана  показали, что длина связи Si — C в цикле имеет то же значение (1,86 ± 0,02 Å), что и в тетраметилсилане ([8]), но что угол CSiC отклоняется от тетраэдрического (характерного для алкилсиланов, с одной стороны, и циклопентана, с другой ([8])) и составляет 96°.

---

* Исследование проводилось К. Г. Джапаридзе в Институте физической химии АН СССР.

Экспериментальная часть

Использовалась конц. серная кислота, d 1,830. Все полученные соединения перегонялись на колонке эффективностью в 25 теоретических тарелок. Диметил- и диэтилтетраметиленсиланы синтезировались, как было описано ранее [4].

Взаимодействие диметилтетраметиленсилана с H_2SO_4. 11,5 г (0,1 моля) диметилтетраметиленсилана (т. кип. 104,9—105,0° при 742 мм; n_D^{20} 1,4348; d_4^{20} 0,7938) и 27,1 г (0,26 моля) серной кислоты взбалтывались при комнатной температуре в течение 3 час. Никаких газов при этом не выделилось; образовывался гомогенный густой раствор, который при обработке водой расслоился. Верхний слой отделялся, промывался раствором соды и водой, сушился хлористым кальцием и перегонялся. Получено 10,4 г диметил-*н*-бутилдисилоксана; выход 94% теоретического. Т. кип. 77,5° при 3,8 мм; n_D^{20} 1,4177; d_4^{20} 0,8099. Найдено MR_D* 76,66; для $C_{12}Si_2H_{30}O$ вычислено MR_D 76,70.

Найдено %: C 58,45; 58,59; H 12,16; 12,22; Si 22,56; 22,78
$C_{12}Si_2H_{30}O$. Вычислено %: C 58,47; H 12,27; Si 22,77

Синтез диметил-*н*-бутилдисилоксана. Реакцией Гриньяра — Вюрца, исходя из 1,0 моля диметилдихлорсилана и 1,0 моля *н*-C_4H_9MgBr, получен диметил-*н*-бутилхлорсилан с выходом 50% теоретического. Т. кип. 138,2—138,3° при 751,5 мм; n_D^{20} 1,4208; d_4^{20} 0,8766. Найдено MR_D 43,59; для $C_6SiH_{15}Cl$ вычислено MR_D 43,80

Найдено %: C 47,88, 47,77; H 10,00; 10,00; Si 18,94; 18,84; Cl 23,27; 23,03
$C_6H_{15}SiCl$. Вычислено %: C 47,81; H 10,03; Si 18,62; Cl 23,52

При встряхивании 15,0 г (0,1 моля) диметилбутилхлорсилана с 50 мл воды в течение 15 мин. получен диметил-*н*-бутилдисилоксан. Выход 9,2 г (74% теоретического). Т. кип. 79,8° при 4,7 мм; n_D^{20} 1,4173; d_4^{20} 0,8090. Найдено MR_D 76,67.

Найдено %: C 58,48; 58,27; H 12,31; 12,16; Si 22,68; 22,72

Взаимодействие диэтилтетраметиленсилана с H_2SO_4. При взбалтывании диэтилтетраметиленсилана (т. кип. 164,1—164,2°/760мм; n_D^{20} 1,45312; d_4^{20} 0,8256) с H_2SO_4 в аналогичных условиях получен диэтил-*н*-бутилдисилоксан с выходом 80% теоретического. Т. кип. 96,2° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,4403; d_4^{20} 0,8434. Найдено MR_D 94,61; для $C_{16}Si_2H_{38}O$ вычислено MR_D 94,74.

Найдено %: C 63,81; 63,73; H 12,68; 12,61; Si 18,73; 18,59
$C_{16}Si_2H_{38}O$. Вычислено %: C 63,51; H 12,66; Si 18,54

Синтез диэтил-*н*-бутилдисилоксана. Исходя из 1,3 моля диэтилдихлорсилана и 1,3 моля *н*-C_4H_9MgBr получен диэтил-*н*-бутилхлорсилан с выходом 46,5% теоретического. Т. кип. 186,5° при 750 мм; n_D^{20} 1,4375; d_4^{20} 0,8953. Найдено MR_D 52,36; для $C_8SiH_{19}Cl$ вычислено MR_D 52,82.

Найдено %: C 53,92; 54,15; H 10,51; 10,76; Si 15,62; 15,92; Cl 19,61; 19,87
$C_8SiH_{19}Cl$. Вычислено %: C 53,75; H 10,71; Si 15,70; Cl 19,84

При кипячении диэтилбутилхлорсилана с 20% H_2SO_4 в течение 30 мин. получен диэтилбутилдисилоксан с т. кип. 103,3—103,5° при 2,5 мм; n_4^{20} 1,4399; d_4^{20} 0,8424. Найдено MR_D 94,65.

Найдено %: C 63,73; 63,57; H 12,57; 12,53; Si 18,25; 18,58

---

* Молекулярная рефракция вычислялась по данным Уоррика [9] с учетом поправки на связь Si — C_2H_5, предложенной Пономаренко и Мироновым [10].

Взаимодействие диметил-*н*-бутилдисилоксана с H_2SO_4. При взбалтывании 2,7 г диметилбутилдисилоксана (n_D^{20} 1,4173; d_4^{20} 0,8090) с 4,17 г H_2SO_4 в течение 5 час. и последующей обработке водой получено 2,5 г исходного дисилоксана с т. кип. 211,0—211,2° при 752 мм; n_D^{20} 1,4170; d_4^{20} 0,8089.

Взаимодействие тетраэтилсилана с H_2SO_4. При взбалтывании 8,6 г (0,06 моля) тетраэтилсилана с 16,2 г (0,15 моля) H_2SO_4 в течение 9,5 час. выделилось небольшое количество газа. После обработки водой получено 8,2 г исходного тетраэтилсилана, а из сернокислотного слоя выделено 0,3 г (4% теоретического) гексаэтилдисилоксана с n_D^{19} 1,4342.

Спектры комбинационного рассеяния света (в $см^{-1}$; в скобках интенсивности в 10-бальной визуальной шкале).

Диметил-*н*-бутилдисилоксан Δν: 183 (4 ш), 210 (4), 280 (3), 305 (0), 364 (2 ш), 413 (2 ш), 433 (3 ш), 470 (1), 521—540 (5 оч. ш.), 586 (0), 648 (4), 679 (4р), 702 (3 ш), 786 (2 ш), 830 (2 ш), 862 (2), 885 (5), 965 (3), 992 (0), 1022 (2), 1048 (5), 1079 (3), 1105 (0), 1135 (3), 1192 (6), 1250 (3), 1305 (4 ш), 1340 (3), 1389 (1), 1408 (6), 1445 (6 ш), 2853 (4 р), 2876 (4), 2900 (10), 2932 (2 р), 2965 (10).

Диэтил-*н*-бутилдисилоксан Δν: 262 (4), 301 (4), 362 (1), 524 (4 оч. ш.), 623 (5), 720 (1), 794 (1), 850 (3), 880 (5), 970 (4 ш), 1012 (4 ш), 1052 (4), 1079 (2), 1116 (1), 1194 (4), 1233 (4), 1305 (1 ш), 1374 (1 ш), 1412 (5), 1443 (4), 1460 (6), 2858 (3), 2878 (10), 2903 (4 ш), 2935 (4), 2960 (6).

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

Поступило
26 I 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] F. C. Kipping, J. Chem. Soc., **91**, 209 (1907). [2] L. H. Sommer, N. S. Marans, J. Am. Chem. Soc., **73**, 882 (1951); L. H. Sommer, Chem. Abstr., **48**, 8252 (1954); Chem. Abstr., **47**, 145 (1952); L. H. Sommer, W. P. Barie, J. R. Gould, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3765 (1953). [3] L. H. Sommer, G. A. Braun, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5002 (1954). [4] А. Ф. Платэ, Н. А. Момма, Ю. П. Егоров, ДАН, **97**, № 5, 847 (1954). [5] S. Kaye, S. Tannenbaum, J. Org. Chem., **18**, 1750 (1953). [6] P. Ulbrich, Zs. Naturforsch., **9**, No. 5, 380 (1954). [7] А. Д. Петров, С. И. Садыхзаде, Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, № 4, 722. [8] З. Г. Пинскер, Диффракция электронов, Изд. АН СССР, 1949, стр. 316, 327. [9] E. L. Warrick, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2456 (1946). [10] В. А. Пономаренко, В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, № 3, 497.