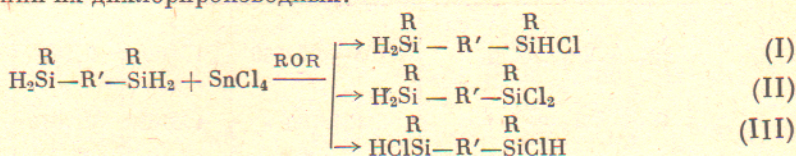


Член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН, Т. И. ЧЕРНЫШЕВА,
Г. К. СПИРИДОНОВА, Н. А. ПРИТУЛА, О. В. КУЗЬМИН

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИСИЛИЛЗАМЕЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ,
СОДЕРЖАЩИХ СВЯЗИ Si — H, С ХЛОРНЫМ ОЛОВОМ**

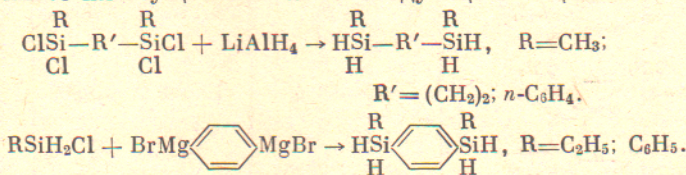
В предыдущих работах (1, 2) сообщалось о синтезе органогалоидкремнийгидридов при взаимодействии органокремнийгидридов с тетрагалогенидами олова. В настоящем сообщении приводятся данные о взаимодействии хлорного олова с некоторыми дисилилзамещенными алифатическими и ароматическими углеводородами, содержащими связи Si—H.

С целью выяснения некоторых закономерностей реакции, представляло интерес исследовать взаимодействие SnCl₄ с соединениями, содержащими несколько гидридных водородов, связанных с атомами кремния, разделенными углеводородным мостиком, так как в этом случае можно установить, в каком положении преимущественно будет проходить замещение водорода при образовании их дихлорпроизводных:



R—Alk или H; ROR — серный эфир.

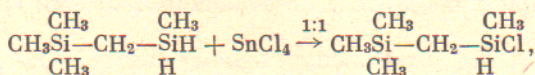
Для этого были синтезированы Si—H-содержащие дисилилметилены, -этилены и -фенилены, физико-химические свойства которых представлены в табл. 1. Синтез их осуществлялся по следующим общим схемам:



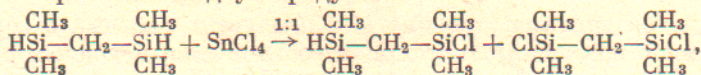
При эквимолекулярном соотношении исходных реагентов изучалась реакция взаимодействия хлорного олова с несимметрично и симметрично замещенными дисилилметиленами, т. е. содержащими два атома водорода,

связанные либо с одним атомом кремния $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH} \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$, либо с раз-

ными, разделенными метиленовым мостиком $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \text{HSi}-\text{CH}_2-\text{SiH} \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$. В первом случае единственным продуктом реакции был монохлорзамещенный дисилилметилен

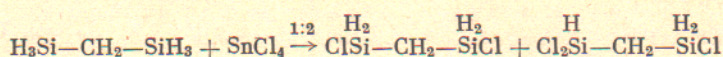


однако в тех же условиях симметричный 1,1,3,3-тетраметилдисилилметилен реагирует с образованием двух продуктов:



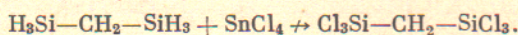
причем примерно в равных количествах (30 и 27%, соответственно).

При соотношении исходных реагентов хлорное олово: кремнийгидрид, равном 2 : 1, направление реакции сохраняется, лишь значительно увеличивается выход (до 55%) симметрично замещенного дихлоркремнийгидрида



и наблюдается образование несимметрично замещенного продукта — 1,1,3-трихлордисилилметилена.

Замены третьего гидридного водорода в молекуле кремнийгидрида не происходит, как и в ранее рассмотренных случаях (3):



Следует отметить, что при работе с хлорзамещенными гексагидриддисилилметиленами необходимо соблюдать предосторожность, ввиду легкости реакции диспропорционирования, протекающей со взрывом.

На примерах взаимодействия симметричного бис-(метилсилил)-этилена и 1,4-бис-(метилсилил)-бензола с хлорным оловом установлено, что при

Таблица 1

Физико-химические свойства дисилилзамещенных углеводородов

Соединение	Т. кип., °С/мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$	103—104/760	1,4140	0,7410	73
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{H}^* \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	103/760	1,4140	0,7375	80
$\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3^*$	14/760	—	—	74
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	95—96/760	1,4225	0,7326	76
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}-\text{Si} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{Si}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	69/8	1,5163	0,8964	60
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{H}-\text{Si} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{Si}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	87—89/5	1,5139	0,8869	46
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{H}-\text{Si} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{Si}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	206—208/5 Т. пл. 55,5	—	—	41

* Свойства соединений хорошо согласуются с литературными данными.

эквимолекулярном соотношении исходных реагентов образуются два продукта, анализ спектров протонного магнитного резонанса которых показал, что образуются только соединения I и III, а соединение II не присутствует даже в виде следов.

Спектр п.м.р. 1,4-бис-(метилхлорсилил)-бензола состоит из трех групп сигналов: дублет при $\delta = 0,73$ м.д., отвечающий протонам группы $\text{CH}_3\text{Si} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array}$ квадруплет $\delta = 5,31$ м.д., отвечающий одному типу Si—H-связи $\begin{array}{l} \text{Cl} \\ | \\ \text{H}-\text{Si}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ и синглет в области $\delta = 7,67$ м.д., принадлежащий протонам бензольного кольца.

Отсутствие соединения строения II в продуктах реакции водородно-галогидного обмена при эквимолекулярном соотношении исходных реагентов, по-видимому, объясняется дезактивирующим влиянием на оставшиеся не-

Исходное соединение	Соотн. гидрид SnCl ₄	Полученные хлорзамещенные	Т. кип., °С/мм рт. ст.	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MRD		Мол. вес		Cl, %		Выход, %
						найд.	вычисл.	найд.	вычисл.	найд.	вычисл.	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1 : 1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	139—140/760	1,4310	0,8811	48,91	49,06	167,5	166,5	20,8	21,3	71
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1 : 1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	141—142/760	1,4334	0,8896	48,68	49,06	166,5	166,5	—	—	30
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	1 : 1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	175/760	1,4486	1,0154	53,14	53,06	200,4	201	32,9	35,3	27
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	1 : 1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}-\text{Cl} \\ \\ \text{H} \end{array}$	137/760	1,4395	0,9022	44,50	44,85	153,0	152,5	24,0	23,2	26
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	1 : 1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}-\text{Cl} \\ \\ \text{H} \end{array}$	171/760	1,4527	1,0344	48,83	48,85	185,0	187	37,5	37,8	32
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	1 : 1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl}-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl}-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}-\text{Cl} \\ \\ \text{H} \end{array}$	83—85/5	1,5233	1,0195	60,23	60,05	190,0	201	18,8	17,67	15
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	1 : 1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl}-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}-\text{Cl} \\ \\ \text{H} \end{array}$	105—107/5	1,5278	1,1191	64,75	64,05	236,0	235	30,5	30,16	11
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	1 : 2	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{Cl}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{Cl} \\ \\ \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{Cl} \\ \\ \text{H} \end{array}$	114—117/750	1,4610	1,1573	34,45	35,58	143,0	145,3	48,9	48,86	55
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	1 : 2	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{Cl} \\ \\ \text{H} \end{array}$	128—130/750	1,4630	1,2430	39,84	39,58	176,0	179,8	55,3	59,23	Частично взорвался

замещенными Si—H-связи эффекта внешнего поля сильно отрицательного атома хлора или изменением гидридного характера водорода Si—H-связи.

Таким образом, образование только двух продуктов одинаковой степени замещения у атомов кремния, разделенных углеводородным мостиком, при эквимолекулярном соотношении исходных реагентов подтверждает высокую степень избирательности реакции хлорного олова с органокремний-гидридами.

Чистота всех полученных соединений контролировалась газо-жидкостной хроматографией на хроматографе марки ЛХМ-8М, выходы и физико-химические свойства их приведены в табл. 2.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
2 X 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Наметкин, Т. И. Чернышева и др., 178, № 6, 1332 (1968). ² О. В. Кузьмин, Н. С. Наметкин и др., ДАН, 185, № 5, 1056 (1969). ³ Н. С. Наметкин, Т. И. Чернышева, О. В. Кузьмин, Изв. АН СССР, сер. хим. 1967, 2117.