





Таблица 1

Соединения	Т. кип., °С/мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	MRD		Молекуляр- ный вес		Выход, %
				Найдено	Вычислено	Вычислено	Найдено	
$H_2SiCH_2CH_2CH_2Cl$	99—100	1,4350	0,9081	31,17	31,27	108,5	106 107,4	80
$ClCH_2CH_2CH_2Si(H)_2Cl$	140/749	1,4574	1,2446	35,29	35,27	143	142 143,5	75
$ClCH_2CH_2CH_2Si(H)Cl_2$	74/30	1,4625	1,2492	39,09	39,27	177,5	180,9 182,4	74
$Cl_2Si(CH_2CH_2CH_2Cl)_2$	100/3	1,4893	1,2742	57,74	57,56	254	249 252	56
 *	49/40	1,4888	0,8955	36,10	35,28	112	107,5 108,8	60
	77/760	1,4518	1,0069	28,54	28,52	106,5	108 107,2	63
	72—74/5	1,4815				183	187,5 186	5
	153/760	1,4590		—	—	148,5	151	42

* При длительном стоянии в ампуле полимеризуется. Бромные числа 286,2; 285,7; теор. 286, Вг (Si — Вг-связь), %: 37,10; 37,0; теор. 37,2.

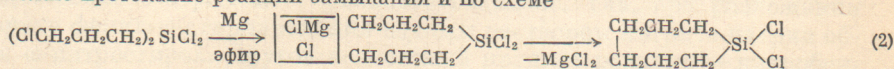
Первый из них (1а) основывался на реакции внутримолекулярной циклизации при помощи магния бис-(γ -хлорпропил)-дихлорсилана. Последнее соединение получено нами впервые каталитическим присоединением γ -хлорпропилдихлорсилана (I) к хлористому аллилу по обычной методике (8). Следует отметить, что введение второй γ -хлорпропильной группы в молекулу кремнийгидрида связано с определенными экспериментальными трудностями вследствие легкости протекания побочной реакции водородно-галогидного обмена, катализируемой следами хлористого олова и приводящей к образованию γ -хлорпропилтрихлорсилана*.

Согласно второй схеме (1б), исходным для циклизации продуктом служил 1- γ -хлорпропил-1-хлор-1-силациклобутан (III), который был получен также каталитическим гидросилилированием хлористого аллила 1-хлор-1-гидрид-1-силациклобутаном. Продукт присоединения образуется с очень низким выходом из-за протекания побочных реакций полимеризации и теломеризации (9). Попытки улучшить выход за счет применения растворителя или смены катализатора (при использовании платины на угле вместо H_2PtCl_6) не привели к успеху.

Циклизация как продукта (I), так и продукта (III) с использованием магния в серном эфире приводит к образованию с высоким выходом** 4-сила-(3,3)-спирогептана (II), свойства которого, как и других полученных в настоящей работе соединений, приведены в табл. 1.

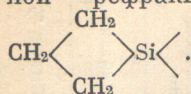
* Известные трудности возникают также и при получении соединения (I), которое легко претерпевает γ -распад в присутствии кислот Льюиса (10).

** При циклизации соединения (I) наряду с образованием спирана принципиально возможно протекание реакции замыкания и по схеме



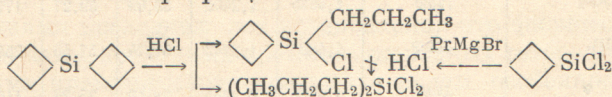
Однако в продуктах реакции не было обнаружено заметных количеств 1,1-дихлор-1-силациклогептана, образование которого вследствие неклассического напряжения «средних» циклов в таких условиях согласно данным (11, 12) проходит с трудом.

Спиран (II) — устойчивое в обычных условиях соединение, перегоняющееся без разложения в вакууме. Как и для других четырехчленных кремнийуглеродных гетероциклов, для него характерна экзальтация молекулярной рефракции ⁽¹³⁾; $\Delta MR_D \sim 0,5$ в расчете на одну группу



В и.-к. спектре наблюдаются характерные для 1-силациклобутанового кольца полосы поглощения ⁽¹⁴⁾. Спектр п.м.р. состоит из двух мультиплетов δ 1,26 и 2,17 (в CCl_4 , эталон — гексаметилдисилоксан), относящихся соответственно к α - и β -протонам CH_2 -групп колец.

Для подтверждения спирановой структуры нами были осуществлены следующие химические превращения:



При взаимодействии с хлористым водородом можно было ожидать образования различных продуктов реакции — 1-хлор-1-пропил-1-силациклобутана при раскрытии одного кольца и дипропилдихлорсилана при одновременном раскрытии обоих колец. Следует отметить, что образование последнего продукта при последовательном раскрытии колец невозможно из-за сильного стабилизирующего эффекта атома хлора. Анализ продуктов реакции с HCl с использованием полученного встречным синтезом 1-*n*-пропил-1-хлор-1-силациклобутана свидетельствует о раскрытии только одного кольца. Функциональный анализ соединения (II) методом бромных чисел также подтверждает наличие двух колец (см. примечание к табл. 1). При нагревании спирана (II) в запаянной ампуле при 160° наблюдается количественное образование нерастворимого полимерного продукта, элементарный состав которого не отличался от такового для мономера.

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

Поступило
3 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, Кремнийорганические соединения. Тр. совещ. в. 3, М., 1967, стр. 87. ² В. И. Завьялов, Кандидатская диссертация ИХХС АН СССР, М., 1967. ³ Н. С. Наметкин, Л. Е. Гусельников и др., ДАН, 171, № 3, 630 (1966). ⁴ В. А. Петухов, В. И. Завьялов, В. М. Вдовин, Хим. гетероциклич. соед., № 1, 165 (1968). ⁵ Л. В. Вилков, В. С. Мажаров и др., ДАН, 177, № 5, 1084 (1967). ⁶ Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин и др., ДАН, 161, № 2, 358 (1965). ⁷ L. L. Muller, G. Hamer, 1,2-cycloaddition Reactions, N. Y.—London—Sydney, 1967. ⁸ J. W. Ryan, G. K. Menzie, J. L. Speier, J. Am. Chem. Soc., 82, 3601 (1960). ⁹ Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, П. Л. Гринберг, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1133. ¹⁰ А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и др., Синтез кремнийорганических мономеров, М., 1961. ¹¹ R. West, J. Am. Chem. Soc., 76, 6012 (1954). ¹² К. С. Пущевая, Кандидатская диссертация ИХХС АН СССР, М., 1965. ¹³ В. М. Вдовин, Н. С. Наметкин, П. Л. Гринберг, ДАН, 150, № 4, 799 (1963). ¹⁴ Н. С. Наметкин, В. Д. Оппенгейм и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1547.