

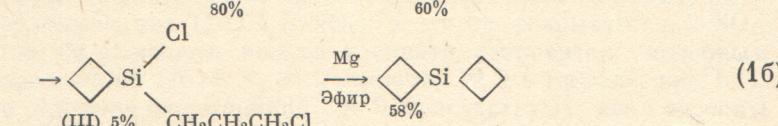
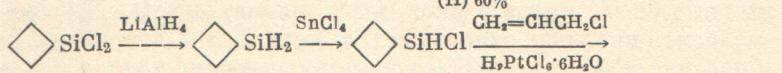
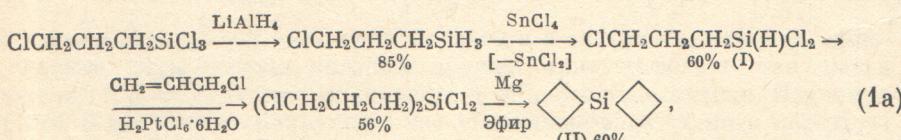
Член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН, Н. А. ЛЕПЕТУХИНА,  
О. В. КУЗЬМИН, Э. Д. БАБИЧ, Т. И. ЧЕРНЫШЕВА, В. М. ВДОВИН

**СИНТЕЗ 4-СИЛА-(3,3)-СПИРОГЕПТАНА**

Исследованиями последних лет установлено, что физические и химические свойства четырехчленных кремнийуглеродных гетероциклов с одним и двумя атомами кремния характеризуются рядом особенностей, которые отличают их как от карбоциклических аналогов, так и от высших членов рядов моно- и дисилациклоалканов (<sup>1</sup>). Это относится, в первую очередь, к способности полимеризоваться термически и каталитически с образованием высокомолекулярных гетероцепных поликремнийуглеводородов (<sup>2</sup>). Об этом же свидетельствуют селективно протекающие термические превращения, сопровождающиеся переходом производных 1-силациклобутана в соответствующие 1,3-дисилациклогептаны (<sup>3</sup>) сильные батохромные смещения полос поглощения в вакуумной у.-ф. области (<sup>4</sup>). Изучение структуры соединений такого типа, проведенное на примере дихлор- и дигидридигоизводных 1-силациклобутана, показало, что введение атома кремния в напряженное четырехчленное кольцо приводит к значительным структурным изменениям по сравнению с циклобутанами (<sup>5</sup>). Эндоциклический угол C—Si—C уменьшается до 80°. Внешний угол Cl—Si—Cl также несколько меньше тетраэдрического (105°).

Нам представлялось интересным попытаться получить спирановое производное 1-силациклобутана, содержащее два четырехчленных кольца, так как в таком соединении все четыре связи с углеродом, будучи эндоциклическими, должны быть сильно искажены по сравнению с тетраэдрическими. Соединения подобного типа представляют несомненный интерес с точки зрения структурных исследований, что уже было убедительно доказано на примере спиропентана\*.

Спиранные производные 1-силациклобутана ранее были получены из 1,1-дихлор-1-силациклобутана и димагнийорганических производных α, ω-дигромалканов (<sup>6</sup>). Для синтеза 4-сила-(3,3)-спирогептана этот путь был непригоден вследствие известных особенностей взаимодействия магния с 1,3-дигромпропаном. Поэтому мы остановились на двух следующих возможных вариантах синтеза интересующего нас соединения:



\* 1-Силациклобутан и его производные в настоящее время являются, как известно, первыми устойчивыми членами ряда 1-силациклоалканов (<sup>7</sup>).

Таблица 1

Соединения	Т. кип., °C/мм рт. ст.	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	$M R_D$		Молекулярный вес		Выход, %
				Найдено	Вычисле-но	Вычисле-но	Найдено	
$\text{H}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	99—100	1,4350	0,9081	31,17	31,27	108,5	106,107,4	80
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$	140/749	1,4574	1,2446	35,29	35,27	143	142,143,5	75
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}_2$	74/30	1,4625	1,2492	39,09	39,27	177,5	180,9,182,4	74
$\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$	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	187,5,188	5
 	153/760	1,4590		—	—	148,5	151	42

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

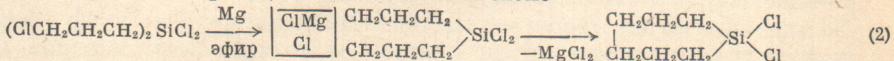
Первый из них (1а) основывался на реакции внутримолекулярной циклизации при помощи магния бис-( $\gamma$ -хлорпропил)-дихлорсилана. Последнее соединение получено нами впервые катализитическим присоединением  $\gamma$ -хлорпропилдихлорсилана (I) к хлористому аллилу по обычной методике (<sup>8</sup>).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

Согласно второй схеме (1б), исходным для циклизации продуктом служил 1- $\gamma$ -хлорпропил-1-хлор-1-силациклогептан (III), который был получен также катализитическим гидросилилированием хлористого аллила 1-хлор-1-гидрид-1-силациклогептаном. Продукт присоединения образуется с очень низким выходом из-за протекания побочных реакций полимеризации и тепломеризации (<sup>9</sup>). Попытки улучшить выход за счет применения растворителя или смены катализатора (при использовании платины на угле вместо  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) 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.

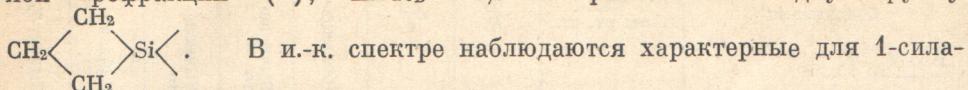
\* Известные трудности возникают также и при получении соединения (I), которое легко претерпевает  $\gamma$ -распад в присутствии кислот Льюиса (<sup>10</sup>).

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

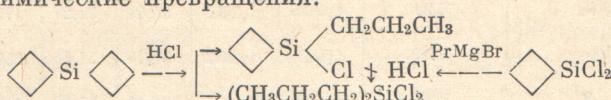


Однако в продуктах реакции не было обнаружено заметных количеств 1,1-дихлор-1-силациклогептана, образование которого вследствие неклассического напряжения «средних» циклов в таких условиях согласно данным (<sup>11, 12</sup>) проходит с трудом.

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<sup>(13)</sup>;  $\Delta MR_D \sim 0,5$  в расчете на одну группу



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-силациклогексана при раскрытии одного кольца и дипропильтихлорсилана 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  $\text{HCl}$  с использованием полученного встречным синтезом 1-*n*-пропил-1-хлор-1-силациклогексана 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

- <sup>1</sup> Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, Кремнийорганические соединения. Тр. совещ. в. З, М., 1967, стр. 87. <sup>2</sup> В. И. Завьялов, Кандидатская диссертация ИНХС АН СССР, М., 1967. <sup>3</sup> Н. С. Наметкин, Л. Е. Гусельников и др., ДАН, 171, № 3, 630 (1966). <sup>4</sup> В. А. Петухов, В. И. Завьялов, В. М. Вдовин, Хим. гетероциклич. соед., № 1, 165 (1968). <sup>5</sup> Л. В. Вилков, В. С. Маstryков и др., ДАН, 177, № 5, 1084 (1967). <sup>6</sup> Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин и др., ДАН, 161, № 2, 358 (1965). <sup>7</sup> L. L. Muller, G. Nashed, 1,2-cycloaddition Reactions, N. Y.—London—Sydney, 1967. <sup>8</sup> J. W. Ryan, G. K. Menzie, J. L. Speier, J. Am. Chem. Soc., 82, 3601 (1960). <sup>9</sup> Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, П. Л. Гринберг, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 4133. <sup>10</sup> А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и др., Синтез кремнийорганических мономеров, М., 1961. <sup>11</sup> R. West, J. Am. Chem. Soc., 76, 6012 (1954). <sup>12</sup> К. С. Пущева, Кандидатская диссертация ИНХС АН СССР, М., 1965. <sup>13</sup> В. М. Вдовин, Н. С. Наметкин, П. Л. Гринберг, ДАН, 150, № 4, 799 (1963). <sup>14</sup> Н. С. Наметкин, В. Д. Оппенгейм и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1547.