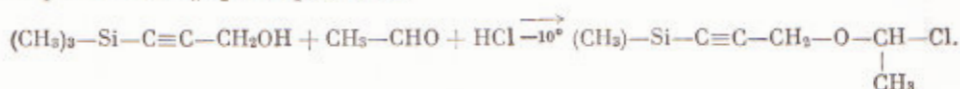


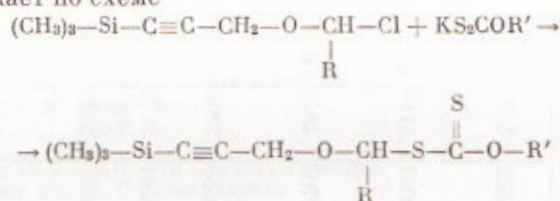
Академик К. А. АНДРИАНОВ, М. И. ШИХИЕВА, Я. Ф. НАСИРОВ,
А. А. МАМЕДОВ, И. А. ШИХИЕВ

**СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ
АЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА**

Синтез и сравнительное изучение свойств кремнийорганических производных ацетилена представляет большой теоретический и практический интерес (¹⁻³). В данной работе получены кремний- и серусодержащие простые эфиры ацетиленового ряда (характеристики эфиров, см. табл. 1). Первоначально был осуществлен синтез α -хлорэтил- γ -триметилсилилпропаргилового эфира по реакции:



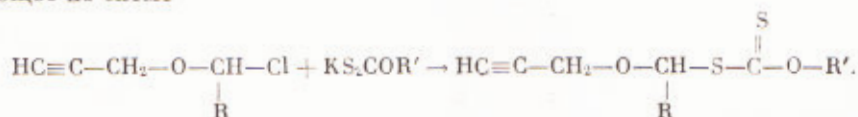
При изучении реакций ацетиленовых кремнийорганических α -хлорэфиров с алкилксантогенатами калия были синтезированы не известные ранее кремний- и серусодержащие простые эфиры ацетиленового ряда. Реакция протекает по схеме



При помощи этой реакции были получены новые соединения, где $\text{R} = \text{H}$, CH_3 ; $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$, C_4H_9 .

Ацетиленовые кремний- и серусодержащие эфиры представляют собой бесцветные жидкости, которые при длительном стоянии устойчивы. Строение их подтверждено и.к. спектрами. В и.к. спектре II и III имеются полосы валентных колебаний связей, отвечающие $\text{C}-\text{S}$ ($699-705 \text{ см}^{-1}$), $\text{C}=\text{S}$ ($1214-1218 \text{ см}^{-1}$), $\text{Si}-\text{C}$ (1254 см^{-1}). Для неконцевой тройной связи $-\text{C}\equiv\text{C}-$ характерна полоса около 2170 см^{-1} и эфирной группы $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ отвечает полоса в интервале $1100-1151 \text{ см}^{-1}$.

В сравнительных условиях было изучено взаимодействие различных ацетиленовых α -хлорэфиров с этил- и бутилксантогенатами калия, протекающее по схеме



Были синтезированы пропаргиловые эфиры алкилксантогеновой кислоты, где $\text{R} = \text{H}$, CH_3 ; $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$, C_4H_9 .

Интересно отметить, что ацетиленовые кремний- и серусодержащие простые эфиры обладают некоторыми специфическими свойствами, отличными от соответствующих пропаргиловых эфиров алкилксантогеновой кислоты. Так, например, при проверке антикоррозионных свойств полу-

Характеристика кремний- и серусодержащих простых эфиров ацетиленового ряда

Соединение	Выход, %	Т-ра кип., °С (мм)	d_4^{20}	n_D^{20}	МНД		Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
					найде-но	вычис-лено	C	H	S	Si		C	H	S	Si
I. $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{Cl}^*$	73,7	79-80 (5)	0,9522	1,4495	53,69	53,40	50,56	7,92			14,54	50,38	7,78		14,72
II. $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{S}-\overset{\text{S}}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	66,6	97-98 (3)	1,0267	1,5116	80,67	80,62	47,96	7,42	23,58	9,64	47,77	7,29	23,15	10,16	
III. $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{S}-\overset{\text{S}}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	60,3	131-132 (3,5)	0,9704	1,4878	90,07	89,91	51,34	8,16	20,87	8,84	51,27	7,97	21,05	9,22	
IV. $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{S}-\overset{\text{S}}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	65,7	123-124 (8)	1,0550	1,5205	75,53	74,97	45,92	7,21	24,13	10,57	45,76	6,91	24,43	10,70	
V. $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{S}-\overset{\text{S}}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	63,5	142-143 (8)	1,0261	1,5170	85,54	85,26	49,87	7,91	21,63	9,45	49,61	7,63	22,07	9,66	
VI. $\text{HC}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-\overset{\text{S}}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	72,5	113-114 (5)	1,0001	1,5230	56,82	56,84	47,32	5,78	31,12		47,03	5,91	31,38		
VII. $\text{HC}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-\overset{\text{S}}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$	71,9	126-127 (3)	1,0960	1,5380	66,18	66,13	51,84	7,16	27,18		51,69	6,94	27,62		
VIII. $\text{HC}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-\overset{\text{S}}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	71,0	119-120 (6)	1,1619	1,5536	52,37	52,19	44,45	5,08	33,52		44,18	5,29	33,70		
IX. $\text{HC}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-\overset{\text{S}}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$	70,0	135-136 (5)	1,1041	1,5376	61,68	61,49	49,75	6,28	29,15		49,50	6,46	29,37		

* Найдено %: C118,14. Вычислено %: C118,52.

ченных ацетиленовых кремний- и серусодержащих простых эфиров установлено, что добавление 4% продуктов II — V к маслам Д-11 и АК-15 эффективно снижает их коррозионную агрессивность.

Однако в аналогичных условиях не были обнаружены антикоррозионные свойства в продуктах VI — IX. В этой связи при сравнительном исследовании было установлено, что наличие триметилсилильной группировки в составе пропаргилового эфира алкилксантогеновой кислоты придает молекуле антикоррозионные свойства. Попытка присоединить по тройной связи гидридсиланы к полученным пропаргиловым эфирам алкилксантогеновой кислоты — VI — IX в присутствии катализатора Спайера (7) не увенчалась успехом.

Реакция ацетиленовых α -хлорэфиров с этил- и бутилксантогенатами калия проводилась в среде бензола, при соотношении исходных реагентов 1 : 4 при температуре 70—80°.

2.2.7-Триметил-6,10-диокса-8,9-дитио-2-сила додецин-3
 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ (II). К смеси 5,6 г этилксан-

тогената калия в 50 мл бензола при комнатной температуре прибавляли 6,6 г α -хлорэтил- γ -триметилсилилпропаргилового эфира. Полученную смесь перемешивали при 70—80° в течение 2 час. Затем реакционную смесь промывали водой и сушили над сульфатом натрия. После отгонки растворителя в вакууме выделено 6,4 г (66,6%) продукта II. Аналогично получены вещества III — IX (см. табл. 1).

Институт элементоорганических соединений
 Академии наук СССР
 Москва

Поступило
 15 IV 1971

Азербайджанский институт нефти и химии
 им. М. Азизбекова
 Баку

Сумгантский филиал института нефтехимических
 процессов им. Ю. Г. Мамедалиева
 Академии наук АзербССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. А. Андрианов, Методы элементоорганической химии, «Наука», 1968.
² Н. С. Наметкин, О. В. Кузмин и др., ДАН, 193, № 4, 110 (1970). ³ И. А. Шихиев, Химия элементоорганических соединений IV группы, 1965. ⁴ И. А. Шихиев, М. И. Алиев, Химия ацетилена АН АзербССР, 1963. ⁵ И. А. Шихиев, М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, Новые кислородсодержащие кремнеорганические соединения, 1960. ⁶ Ю. В. Поконова, Галондафяры, 1966. ⁷ J. L. Speier, J. A. Webster, C. H. Barnes, J. Am. Chem. Soc., 79, 974 (1957).