

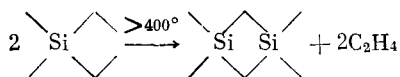
УДК 547.64

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН, Л. Е. ГУСЕЛЬНИКОВ,
Р. Л. УШАКОВА, В. М. ВДОВИН

**ОБРАЗОВАНИЕ МОНОСИЛАЦИКЛОБУТАНОВ
И МОНОСИЛАЦИКЛОГЕКСЕНОВ ПРИ 1,2-
И 1,4-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИИ НЕСТАБИЛЬНОГО КРЕМНИЕВОГО
АНАЛОГА ИЗОБУТИЛЕНА — МЕТИЛЕНДИМЕТИЛСИЛАНА —
К ОЛЕФИНАМ И ДИЕНАМ**

Термический распад моносилациклубутанов в газовой фазе происходит с образованием этилена и 1,3-дисилациклубутанов (1, 2).



Промежуточным продуктом в этой реакции является неустойчивое соединение с двойной связью между атомами углерода и кремния — дизамещенный метиленсилан (3-5) $\text{Si} = \text{CH}_2$, в результате димеризации которого и образуется 1,3-дисилациклубутан. Замечено (4, 5), что добавление этилена или пропилена к реакционной смеси уменьшает скорость термического распада 1,1-диметил-1-силациклубутана. Детальное исследование влияния добавок этилена на скорость термического распада 1,1-диметил-1-силациклубутана показало, что степень ее уменьшения находится в количественном соответствии с предположением о возможности 1,2-циклоприсоединения этилена к промежуточному метилендиметилсилану (5).

В настоящей работе приводятся результаты специального исследования термического распада 1,1-диметил-1-силациклубутана в присутствии некоторых олефинов и диенов.

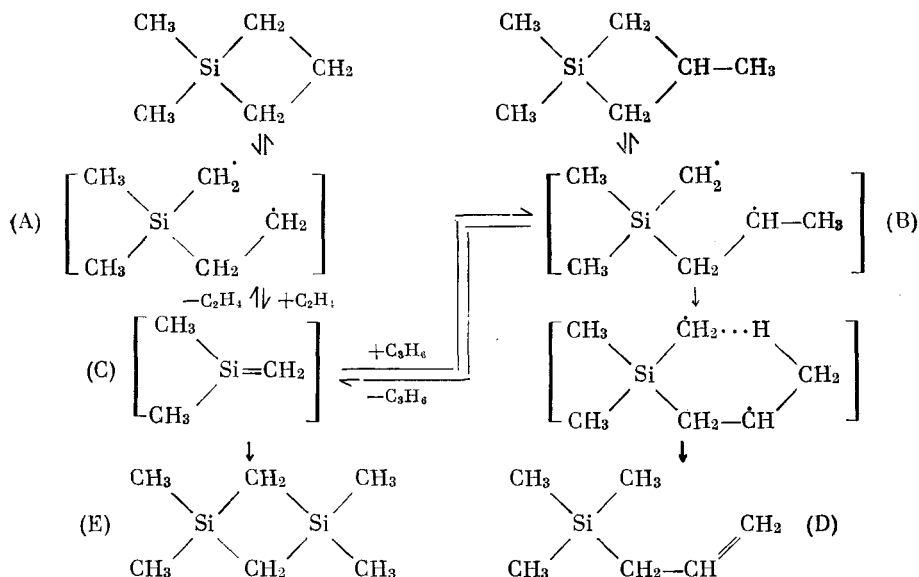
При исследовании термического распада 1,1-диметил-1-силациклубутана в присутствии 15—20-кратного избытка пропилена (560°, время контакта 9 сек.) было обнаружено, что кроме этилена и 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилациклубутана в реакционной смеси содержится 1,1,3-триметил-1-силациклубутан и аллилтриметилсилан, выход которых составляет 1,4 и 9,9% соответственно (при степени конверсии исходного моносилациклубутана 51,8%). Эти соединения были идентифицированы хроматографически, масс-спектрометрически и методом и.к. спектроскопии.

Пиролиз 1,1,3-триметил-1-силациклубутана в среде 15—20-кратного избытка этилена (560°, время контакта 9 сек.) давал 1,1-диметил-1-силациклубутан (выход 6,8% при степени конверсии исходного соединения 77,3%), который был идентифицирован хроматографически, а также по образованию этилена при его пиролизе. Кроме него в реакционной смеси обнаружены обычные продукты термического превращения 1,1,3-триметил-1-силациклубутана (6): пропилен, аллилтриметилсилан и 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилациклубутан.

Таким образом, образующийся при термическом распаде моносилациклубутанов метилендиметилсилан с олефинами образует продукты 1,2-циклоприсоединения.

Ниже приводится схема, при помощи которой можно объяснить образование продуктов реакции при термическом распаде 1,1-диметил-1-сила-

циклобутана и 1,1,3-триметил-1-силациклобутана в присутствии олефинов (этилена и пропилена).



Распад моносилациклобутанов, вероятно, начинается с разрыва C—C связи кольца, в результате чего образуется бирадикал (А или В), время жизни которого настолько мало, что какие-либо межмолекулярные реакции с его участием практически невозможны. Вероятными реакциями бирадикала А являются: 1) циклизация с образованием исходного моносилациклобутана и 2) распад с элиминированием олефина (этилена) и образованием неустойчивого промежуточного соединения — метилендиметилсилана (С). В случае бирадикала В, кроме перечисленных реакций, возможна еще одна: 3) внутримолекулярный отрыв атома водорода, приводящий к образованию продукта изомеризации исходного 1,1,3-триметил-1-силациклобутана — аллилтриметилсилана (D) (6). Далее образовавшееся в результате β-распада бирадикала (А или В) короткоживущее промежуточное соединение С образует циклический димер 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилациклобутан. Если же в реакционной смеси содержится значительный избыток олефина, определенную роль начинает играть реакция 1,2-циклоприсоединения соединения С к указанному олефину, причем скорость реакции тем больше, чем больше концентрация олефина. По-видимому, эта реакция, приводящая к образованию моносилациклобутанов, также протекает через промежуточный бирадикал типа А или В (известно, что циклоприсоединение олефинов, приводящее к образованию циклобутанов, происходит по бирадикальному механизму (9)).

Рассмотрим термические превращения 1,1-диметил-1-силациклобутана в присутствии сопряженных диенов. При пиролизе 1,1-диметил-1-силациклобутана в присутствии трехкратного избытка бутадиена (600°, время контакта 6 сек.) образование 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилациклобутана полностью подавлялось. Вместо него появлялось новое соединение (выход 64,9%) с временем удерживания в хроматографической колонке большим, чем у 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилациклобутана. Это соединение было выделено методом препаративной газо-жидкостной хроматографии из фракции 130—131°, содержащей примесь винилциклогексена, и идентифицировалось физическими и химическими методами. Мол. вес. 126 (определено масс-спектрометрически) и элементный состав (%): С 66,68; Н 11,18; Si 21,56 соответствует формуле Si₁C₇H₁₄ (вычислено (%): С 66,58; Н 11,18; Si 22,24).

Вещество оказалось термически устойчивым при температурах, при которых моносилациклобутаны обычно претерпевают термораспад (550°, 9 сек.), что указывает на отсутствие в структуре молекулы четырехчленного кольца. На рис. 1 приведен его и.-к. спектр. В спектре наблюдаются полосы поглощения 1640 и 3020 см^{-1} , обусловленные присутствием в соединении двойной связи, причем поглощение полосы валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ (1640 см^{-1}) показывает, что она находится в аллильном положении по отношению к атому кремния. Родановое число 91,9 (вычислено 92,05) показывает, что в соединении имеется одна двойная связь, а поч-

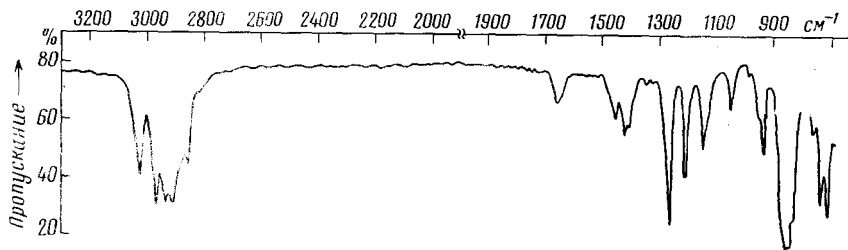


Рис. 1. И.-к. спектр продукта, полученного при пиролизе 1,1-диметил-1-силациклобутана в присутствии бутадиена

ти вдвое завышенное бромное число (240,5) по сравнению с вычисленным (127), по-видимому, также указывает на ее аллильное положение по отношению к атому кремния (7).

Следует отметить, что при его гидрировании в присутствии платинированного угля образовывалось соединение, время удерживания которого на хроматографических колонках Phasopak Q и полиэтиленгликоль 1500 (7% на хромсорбе W) совпадало с временем удерживания 1,1-диметил-1-силациклогексана.

На основании приведенных данных, полученному соединению можно приписать структуру 1,1-диметил-1-силациклогексена-3. Т. кип. 130—131°, n_D^{20} 1,4605, d_4^{20} 0,8383, MR_D (найдено 41,20, вычислено 41,57) хорошо соответствуют данным для 1,1-диметил-1-силациклогексена-3 (8) (т. кип. 130—131°, n_D^{25} 1,4580; d_4^{25} 0,8297).

Пиролиз 1,1-диметил-1-силациклобутана (600°, время контакта 6 сек.) в присутствии трехкратного избытка изопрена происходит аналогичным образом. Однако в этом случае образуются два кремнийорганических продукта реакции (суммарный выход 54%), разделить которые удалось хроматографически только на аналитической колонке (7% полипропиленгликоля мол. вес 2025 на хромсорбе W). Приведенные ниже данные относятся к смеси этих двух соединений, содержащихся в соотношении 1 : 1,3 Мол. вес. 140 (определено масс-спектрометрически) и элементный состав (%): С 68,39; Н 11,41; Si 19,98 соответствует формуле $\text{Si}_4\text{C}_8\text{H}_{16}$ (вычислено (%): С 68,57; Н 11,43; Si 20,00). Родановое число 83,8 (вычислено 82,9) указывает на наличие в соединении одной двойной связи. Вдвое завышенное бромное число (230) по сравнению с вычисленным на одну двойную связь (115), по-видимому, также указывает на то, что последняя находится в аллильном положении по отношению к атому кремния.

Приведенные данные лучше всего соответствуют 1,1,3(4)-триметил-1-силациклогексену-3. (MR_D найдено 45,91; вычислено 46,32; n_D^{20} 1,4610; d_4^{20} 0,8367). По-видимому, выделенное вещество представляет собой смесь указанных изомеров.

Образование моносилациклогексенов-3 при взаимодействии метилендиметилсилана с сопряженными диенами может быть объяснено двумя механизмами: 1) одностадийное 1,4-циклоприсоединение метилендиметилсилана к диену и 2) двухстадийный механизм, включающий 1,2-циклопри-

