

УДК 547.245.07

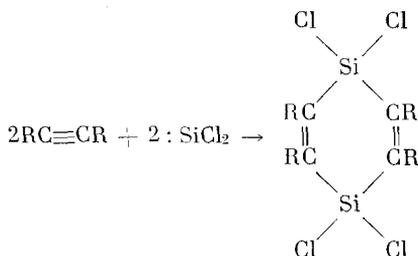
ХИМИЯ

Е. А. ЧЕРНЫШЕВ, Н. Г. КОМАЛЕНКОВА, С. А. БАШКИРОВА
**СИНТЕЗ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ЧЕРЕЗ ДИХЛОРСИЛИЛЕН**

(Представлено академиком К. А. Андриановым 4 II 1972)

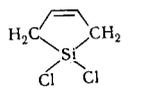
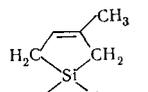
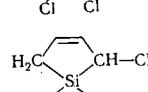
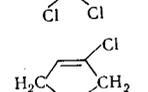
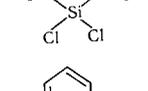
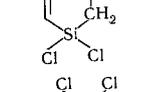
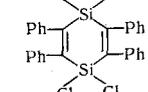
Ранее было показано ⁽¹⁾, что дихлорсилилен играет существенную роль в процессах пиролитического синтеза кремнийорганических соединений при использовании трихлорсилана в качестве кремнийсодержащего компонента реакции. Дихлорсилилен, образующийся по схеме $2\text{HSiCl}_3 \xrightarrow{t} \text{H}_2 + \text{SiCl}_4 + 2 : \text{SiCl}_2$, при температуре $500-700^\circ$ легко внедряется по связям $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{Cl}$, $\text{Si}-\text{H}$ с образованием конечных или промежуточных продуктов реакции. Развивая эти исследования, мы пришли к выводу, что лучшими, чем трихлорсилан, источниками дихлорсилилена являются гексахлордисилан и перхлорполисиланы, распадающиеся при пиролизе по схеме $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{SiCl}_2)_n\text{SiCl}_3 \rightarrow \text{SiCl}_4 + (n+1) : \text{SiCl}_2$. Отсутствие в этих донорах дихлорсилилена реакционноспособной связи $\text{Si}-\text{H}$ позволяет провести ряд специфических реакций присоединения дихлорсилилена по кратным связям, которые при использовании трихлорсилана не имеют места.

Так нами установлено ⁽²⁾, что пиролиз гексахлордисилана или октахлортрисилана при $450-500^\circ$ в избытке ацетилена (в протокее; реактор — полная кварцевая труба) приводит к образованию 1,1,4,4-тетрахлор-1,4-дисилапиклогексадиена-2,5 с выходом до 30%. Аналогичная реакция проходит в этих условиях и с производными ацетилена, например дифенилацетиленом:

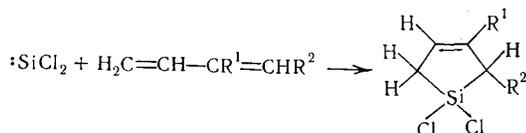


Вполне вероятно, что реакция проходит путем присоединения дихлорсилилена по тройной связи с образованием неустойчивого трехчленного гетероцикла и специфической димеризацией последнего.

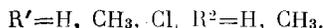
Большой интерес представляет взаимодействие гексахлордисилана или перхлорполисиланов с сопряженными диенами линейного и циклического строения. Оказалось, что пиролиз гексахлордисилана в присутствии бутадиена (в протокее; $t = 500^\circ$; соотношение $\text{Cl}_6\text{Si}_2 : \text{C}_4\text{H}_6 = 1 : 1,5 \div 3$, время пребывания в реакционной зоне $\tau = 40$ сек.) приводит к почти количественному выходу 1,1-дихлор-1-силапиклопептена-3. В качестве сопряженных диенов были использованы также изопрен, хлоропрен, пиперилеп. Во всех случаях выходы соответствующих гетероциклов достигали 90—95%.

Структурная формула	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Найдено, %				Вычислено, %			
						C	H	Si	Cl	C	H	Si	Cl
	134—135/750	—	1,4783	1,2195	~90	31,45	3,91	18,31	46,48	31,38	3,95	18,35	46,32
	156—157/745	—	1,4789	1,1199	95	35,81	4,85	16,75	42,51	35,93	4,84	16,81	42,42
	152—153/745	—	1,4770	1,1539	95	35,85	4,77	16,75	42,57	35,93	4,84	16,81	42,42
	166—167/750	—	1,5070	1,3356	~90	25,48	2,64	14,91	56,41	25,62	2,69	14,98	56,71
	156/750	—	1,5082	1,2073	~50	36,55	3,61	17,19	42,81	36,37	3,67	17,01	42,95
	230/0,02	>350	—	—	10	61,31	3,68	10,05	25,59	60,65	3,65	10,13	25,57
	100/2	78	—	—	~30	13,14	1,15	23,16	58,16	13,16	1,11	23,08	58,27

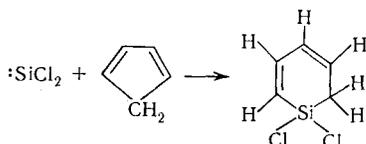
В общем виде реакции можно представить следующим образом:



где

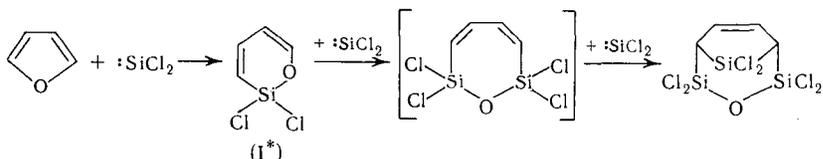


В аналогичных условиях из циклического сопряженного диена — циклопентадиена (или его димера) образуется 1,1-дихлор-1-силациклогексадиен-2,4:



Очевидно, и в этом случае первым актом является присоединение дихлорсилилена по двойной связи с последующей перегруппировкой бициклического соединения в шестичленный гетероцикл.

Оказалось, что дихлорсилилен способен присоединяться и по двойным связям фурана ($t = 500^\circ$, соотношение реагентов 1 : 1; $\tau = 40$ сек.). Последовательность превращений для этого случая отображается схемой:



Физико-химические константы, выходы и элементарный анализ полученных соединений приведены в табл. 1. Структуры подтверждены спектрами я.м.р. и масс-спектрометрически.

Приведенные примеры свидетельствуют о чрезвычайно интересных синтетических возможностях использования дихлорсилилена, причем наилучшими донорами его оказались гексахлордисилан и перхлорполисиланы.

Поступило
25 I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова и др., ЖОХ, **41**, 122 (1971).
- ² Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, С. А. Башкирова, ЖОХ, **41**, 1175 (1971).

* Соединение I содержится в конденсате в количестве 5—7%; отделить его перегонкой от гексахлордисилоксана не удается; определено методом г.ж.х. и масс-спектрометрически.