

УДК 547.420

ХИМИЯ

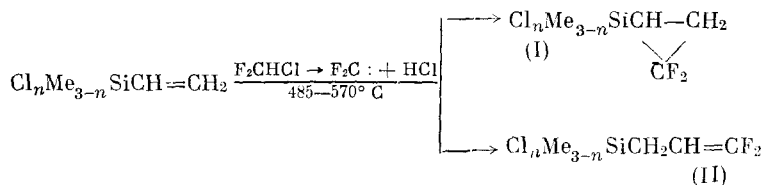
В. Ф. МИРОНОВ, О. М. РАДЬКОВА, В. Д. ШЕЛУДЯКОВ, В. В. ЩЕРБИНИН

СИНТЕЗ ГЕМ-ДИФТОРЦИКЛОПРОПИЛ- И γ -ГЕМ-ДИФТОРАЛЛИЛХЛОРСИЛАНОВ ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ ДИФТОРХЛОРМЕТАНА В ПРИСУТСТВИИ ВИНИЛХЛОРСИЛАНОВ

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 19 VI 1972)

Известен способ получения гем-дифторциклопропилтриалкилсиланов (^{1, 2}), заключающийся в действии на алкенилтриалкилсиланы смеси подистого натрия с трифторметильными производными олова или ртути. Однако эти источники дифторкарбена малодоступны и, кроме того, исключают возможность получения аналогичных соединений с функциональными группами у атома кремния, например хлора.

Нами найден более простой и универсальный метод синтеза гем-дифторциклопропилзамещенных силанов, в том числе и с атомами хлора у атома кремния, основанный на пропускании через нагретую до 485—570° С пустую кварцевую трубку стехиометрической смеси какого-либо винилсилана и дифторхлорметана (фреон-22). В наших ранних аналогичных опытах (³) отмечалось образование исключительно γ -гем-дифтораллилсиланов (II), а промежуточное образование гем-дифторциклопропилсиланов (I) было только предположено. В найденных нами теперь условиях проведения реакции последние соединения образуются в подавляющих и препаративных количествах:



а) $n = 0$, б) $n = 1$, в) $n = 2$, г) $n = 3$.

Оптимальные условия образования соединений I — температура 485—505° и время контакта ~ 5 сек. В этом случае выход I достигает 10—17% за один проход и 85—95% на вступивший в реакцию винилсилан. Выход II колеблется в пределах 2—20%. Повышение температуры до 550—570° снижает выход I и повышает выход II. При температурах 570—580° выход I резко падает, а при 590—610° происходит закоксовывание трубки и удаётся идентифицировать только линейный продукт II. При изменении времени контакта с 5 до 30 сек. выход продуктов I и II существенно не изменяется, а увеличивается лишь конверсия винилсилана. Индивидуальные соединения I при пропускании их через нагретую до 550° кварцевую трубку не претерпевают изменений, а выше 590° почти полностью коксуются. В интервале 550—590° наблюдаются следующие превращения гем-дифторциклопропилсиланов I:

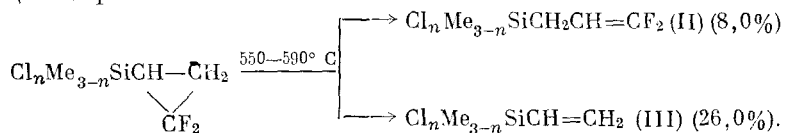


Таблица 1

Полученные соединения	Выход продукта, %		Т. кип., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D^*		Брутто-формула	Найдено, %			Вычислено, %		
	на вступивший в реакцию винилсилан	от теоретического				най-дено	вычислено		Si	F	Cl	Si	F	Cl
Ia. $(CH_3)_3Si\overline{CH-CH_2}-CF_2$	87,4	18,0	99—99,5	1,3851	0,9276	38,04	37,98	$SiC_6H_{12}F_2$	18,78	24,81	—	18,66	25,28	—
Iб. $Cl(CH_3)_2Si\overline{CH-CH_2}-CF_2$	84,8	18,4	118—119	1,4060	1,1054	37,89	37,74	$SiC_5H_9ClF_2$	16,50	22,08	20,31	16,43	22,25	20,76
Iв. $Cl_2CH_3Si\overline{CH-CH_2}-CF_2$	94,0	16,0	127—128	1,4149	1,2794	37,40	37,50	$SiC_4H_6Cl_2F_2$	14,80	19,20	36,23	14,68	19,88	37,10
Iг. $Cl_3Si\overline{CH-CH_2}-CF_2$	89,9	16,4	121—122	1,4185	1,4420	37,09	37,26	$SiC_3H_3Cl_3F_2$	13,41	17,30	49,81	13,26	17,96	50,28
IIa. $(CH_3)_3SiCH_2CH=CF_2$	88,0	19,0	90	1,3836	0,9046	38,81	38,60	$SiC_6H_{12}F_2$	18,55	24,71	—	18,66	25,28	—
IIв. $CH_3Cl_2SiCH_2CH=CF_2$	92,0	18,0	117—118	1,4107	1,2429	38,15	38,13	$SiC_4H_6Cl_2F_2$	14,80	19,11	36,45	14,68	19,88	37,10

* Вычислено с использованием величины групповой рефракции гем-дифторциклопропильного радикала, связанного с кремнием, принятой равной 15,27 мл., вместо 14,88 мл., определенной по связевым величинам (°).

В отличие от циклических соединений I, изомерные им линейные II устойчивы при кратковременном нагревании до 600°, а выше 600° начинают образовываться соответствующие винилсиланы III. При 680° в случае, например, γ -гем-дифтораллилметилдихлорсилана (IIв) содержание метилвинилдихлорсилана за один проход составило $\sim 10\%$. Дальнейшее повышение температуры приводит к интенсивному коксообразованию.

Из приведенных данных следует, что циклические продукты I менее термически устойчивы, чем линейные II, и при пиролизе перегруппировываются в линейные. Большая устойчивость линейных продуктов отмечается и под электронным ударом, что подтверждается масс-спектрометрическими данными.

Строение полученных соединений I и II подтверждено и.к., у.-ф. спектрами, спектрами к.-р., я.м.р. H^1 , я.м.р. F^{19} и масс-спектрами. В протонных спектрах всех изученных соединений I, кроме Ig, имеется дублет от метильных групп при атоме кремния, расщепленный на одном из ядер фтора. В спектрах всех соединений наблюдается также сложный мультиплет ABC-части спиновой системы ABCXY, находящийся в области 1—2 м.д., характерный для протонов циклопропанового кольца.

В спектрах я.м.р. F^{19} наблюдаются сигналы XY-части этой системы, которые соответствуют двум неэквивалентным ядрам фтора, находящимся соответственно в цис- и транс-положениях относительно силильной группы. Эти спектры состоят из четырех мультиплетов, тонкая структура каждого из которых обусловлена спин-спиновой связью с циклопропановыми протонами.

Анализ этой спиновой системы будет приведен в одной из следующих публикаций.

В и.к. спектрах линейные изомеры II отличаются от циклических I наличием мощного поглощения в области 1744—1748 cm^{-1} , обусловленного валентными колебаниями $C=C$ -связи. Валентные колебания $C-H$ неопределенного фрагмента характеризуются двумя полосами при 3010—3030 и 3050—3060 cm^{-1} .

Получение гем-дифторциклопропилметилдихлорсилана Iv. Через кварцевую трубку диаметром 28 мм, нагретую до 505°, электропечью длиной 1000 мм пропускают ток фреона-22, который предварительно барботируют через нагретый до 75° метилвинилдихлорсилан (эти условия обеспечивали стехиометрический состав реагирующих компонентов) со скоростью 11,2 л/час (0,5 моля) в течение 2 часов. При перегонке полученного конденсата получают 31 г (выход 16% от теоретического или 82,4% в пересчете на невозвращенный метилвинилдихлорсилан) Iv с т. кип. 127—128°. Так же было получено 4 г (2% от теоретического) γ -гем-дифтораллилметилдихлорсилана IIв с т. кип. 117—118°. В аналогичных условиях получены остальные продукты I и II, свойства которых приведены в табл. 1.

Пиролиз гем-дифторциклопропилметилдихлорсилана (Iв). Через нагретую до 575° кварцевую трубку ($d = 12$ мм, $l = 250$ мм) пропускают в токе азота 5,7 г Iв. В полученном конденсате (3,9 г) по данным г.ж.х. обнаружено исходного Iв 45%, IIв 8% и метилвинилдихлорсилана 26%. Пиролиз 5,7 г γ -гем-дифтораллилметилдихлорсилана (IIв) при 680° привел к образованию смеси, состоящей из 40% исходного IIв и 10% винилметилдихлорсилана.

Поступило
24 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. Seyferth, D. Dertousos et al., J. Org. Chem., **32**, 2980 (1967). ² D. Seyferth, S. P. Hopper, J. Organometal. Chem., **26**, C62 (1971). ³ В. Ф. Мионов, Н. Г. Максимова, В. Д. Шелудяков, Авт. свид. СССР № 282321 от 25 июля 1969. Бюлл. изобр. № 30, 34 (1970). ⁴ Т. К. Гар, В. Ф. Мионов, Расчет молекулярных рефракций соединений элементов IVB группы периодической системы, М., 1971.