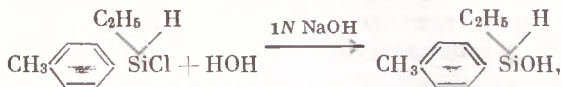


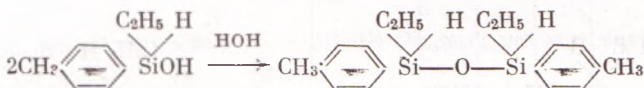
Академик К. А. АНДРИАНОВ, И. А. ШИХИЕВ, Я. Ф. НАСИРОВ,
Э. М. МОВСУМЗАДЕ, М. И. ШИХИЕВА, Р. Ю. ГАСАНОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

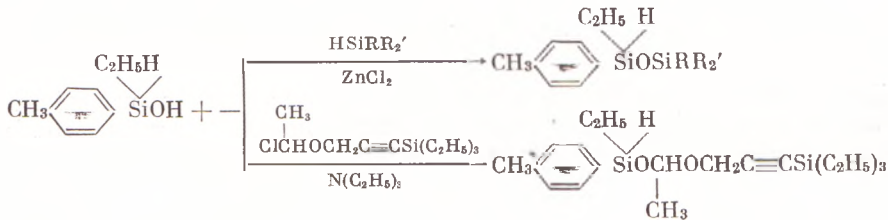
Синтез и сравнительное изучение свойств кремнийорганических производных ацетилена представляет большой теоретический и практический интерес ⁽¹⁻³⁾. В данной работе рассматриваются превращения этилгидрид-*n*-толилхлорсилана путем гидролиза и взаимодействием его с пропаргильовым спиртом диметилэтинилкарбинолом и триалкилсилилпропаргильовым спиртом с получением соответствующих кремнийорганических производных. При гидролизе этилгидрид-*n*-толилхлорсилана слабым раствором щелочи реакция идет не только по схеме



но и сопровождается также конденсацией с гидроксисилоном. В результате в небольшом количестве получен соответствующий дисилоксан по схеме

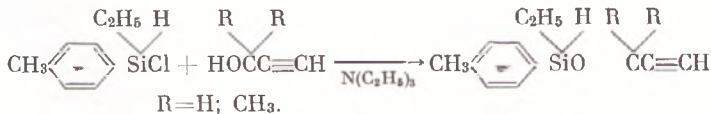


Наличие гидроксильной группы в составе образовавшегося этилгидрид-*n*-толилгидроксисилана установлено взаимодействием α -хлорэтил- γ -триэтилсилилпропаргильовым эфиром (⁴) и дегидроконденсацией с триалкилгидридсиланами с получением соответствующих производных по схеме



$$R=R'=C_2H_5; \quad R=CH_3; \quad R'=C_3H_7$$

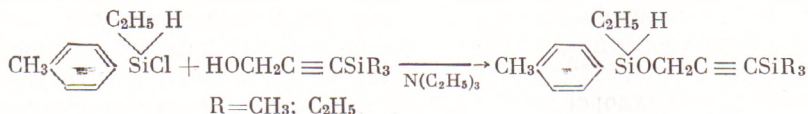
Кроме того, изучалась реакционная способность этилгидрид-*n*-толил-хлорсилана с пропаргильовым спиртом и диметилэтинилкарбинолом в присутствии триэтиламина


$$R=H; CH_3.$$

Строение полученных продуктов кроме аналитических данных было доказано хроматографическим анализом, и.-к. спектрами и спектрами я.м.р. (см. табл. 1). Так, в и.-к. спектре 5-гидрид-3,3-диметил-4-окса-5-сила-5-*n*-толил-гептина-1 обнаруживаются полосы поглощения: 2119 см⁻¹, отвечающая валентной связи Si—H, 3324 см⁻¹, соответствующая валентной связи ацетиленового водорода при концевой тройной связи C≡CH, и 1017, 1031 см⁻¹, указывающие на наличие Si—O—C-связи.

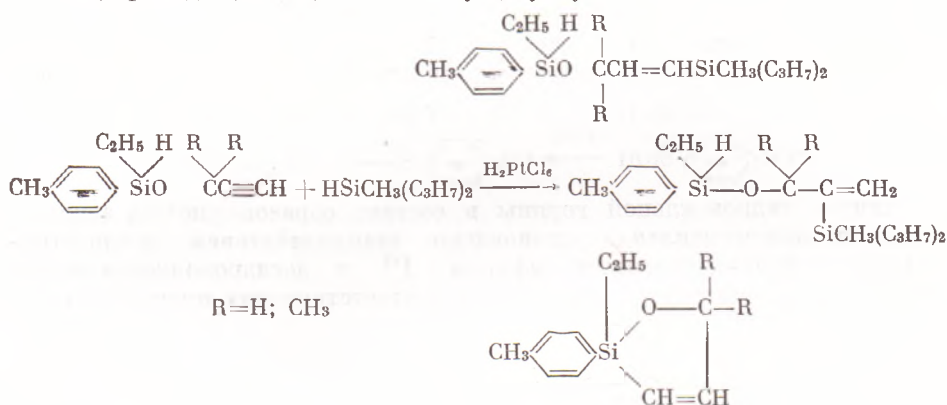
Спектр я.м.р. данного соединения также подтверждает наличие $\equiv\text{CH}$ -протона (при тройной связи), имеющего химический сдвиг $\delta=1,4$ м.д., и H-протона (при атоме кремния) с химическим сдвигом $\delta=5,83$ м.д.

Кроме того, общая картина спектра я.м.р. данного соединения показывает, что помимо указанных групп, имеется фенильное кольцо — метильный сигнал, находящийся в *n*-положении фенильного кольца, метильные сигналы, находящиеся во фрагменте $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}\equiv$, а также этильная группа, расположенная вблизи атома кремния с химическими сдвигами $\delta=7,35; 2,21; 1,25$ м.д. и $\delta=0,62-1,0$ м.д. соответственно. При взаимодействии этилгидрид-*n*-толилхлорсилана с γ -триалкилсилилпропаргильным спиртом в присутствии триэтиламина получены соответствующие производные по схеме:

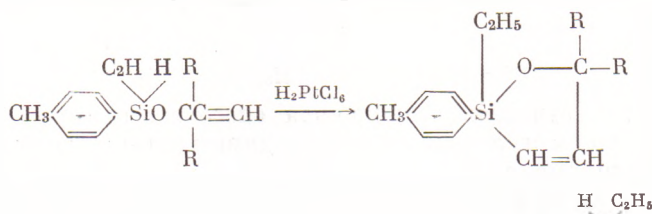


Строение полученных отдельных представителей кремнийорганических ацетиленовых эфиров подтверждены и.к. спектрами.

Этилгидрид-*n*-толил-пропинил-(диметилпропинил)-оксисилан в присутствии катализатора Спайера реагирует с метилдипропилгидридсиланом по схеме, которая отличается от предыдущей дополнительным направлением, приводящим к циклическому аддукту:



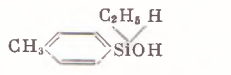
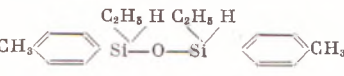
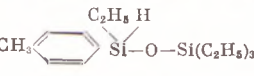
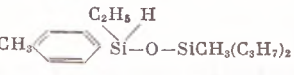
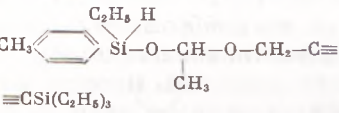
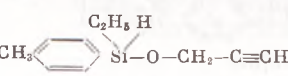
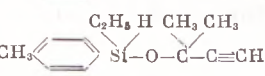
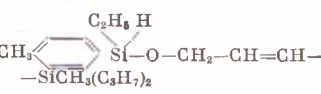
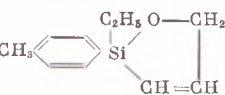
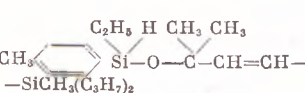
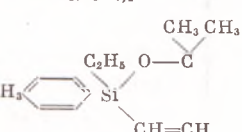
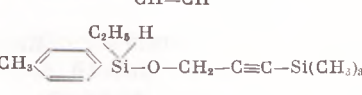
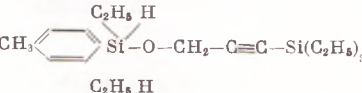
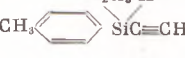
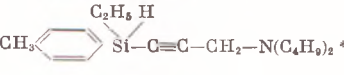
Для доказательства факта образования циклического производного в случае этилгидрид-*n*-толил-пропин-(диметилпропин)-оксисилана мы исследовали возможность осуществления реакции



В и.к. спектре предполагаемого продукта $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiOC}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHSiCH}_3(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ обнаруживаются полосы: 1607 ($\text{C}=\text{C}$), 956 (транс $\text{C}=\text{C}$), 2115 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{H}$). Слабая по интенсивности полоса при 903 cm^{-1} ($\text{C}=\text{CH}_2$) доказывает присутствие в примеси изомера с обратным порядком присоединения гидридсилана.

Исследование указанного продукта методом г.ж.х. показало, что соотношение образующихся изомеров равно 3:2. На основании литературных данных, из которых известно, что при гидросилилировании ацетиленовых систем терминальный аддукт образуется обычно в меньших количествах, можно предполагать, что и в данном случае преобладает изомер, образующийся по правилу Фармера. Из-за близости температур кипения изомеры невозможно разделить перегонкой. При исследовании продукта циклиза-

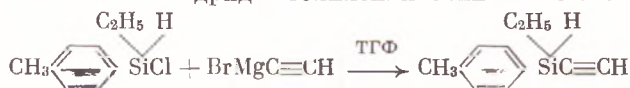
Таблица 1

№ соедине- ния	Соединение	Т. кип., °C (P, мм)	d_4^{20}	n_D^{20}	MRD		Найдено, %		
					вычисле- но	найде- но	C	H	Si
I		149—150 (2)	0,9881	1,5240	50,77	51,37	64,76	8,63	16,47
II		176—177 (2)	0,9675	1,5148	98,22	97,83	68,55	8,72	17,63
III		163—164 (3)	0,9275	1,4925	87,39	87,61	64,33	9,73	20,05
IV		169—170 (2)	0,9441	1,5060	92,03	92,51	64,75	10,28	18,07
V		166—167 (2)	0,9747	1,5110	111,40	111,24	66,48	9,23	15,32
VI		115—116 (3)	0,9948	1,5168	62,76	61,97	70,28	8,07	13,32
VII		120—121 (2)	0,9299	1,4916	72,06	72,22	72,13	8,85	11,83
VIII		156—157 (3)	0,9418	1,5104	106,41	106,02	67,83	10,12	16,53
IX		161—162 (1)	1,0024	1,5130	62,04	61,27	70,42	7,65	13,36
X		151—152 (2)	0,9508	1,5115	115,71	115,35	69,38	10,83	15,32
XI		168—169 (1)	0,9944	1,5284	71,33	71,85	72,53	8,42	11,95
XII		145—146 (2)	0,9776	1,5222	86,54	86,12	65,05	8,89	20,12
XIII		167—168 (2)	0,9356	1,5068	100,48	100,12	67,63	9,58	17,42
XIV		95—96 (6)	0,8993	1,5075	57,40	57—59	75—87	7,83	16,05
XV		178—179 (2)	0,8578	1,4700	103,40	102,48	76,28	10,33	8,75

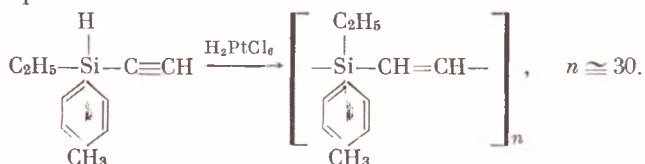
* Найдено %: N 4,62. Вычислено %: N 4,43.

дип методом и.-к. спектроскопии установлено, что водород, находящийся при атоме кремния в исходном соединении, направляется ко второму углеродному атому ацетиленовой группировки, в результате чего образуется пятичленный цикл. Чистота продукта контролировалась хроматографически. Структура циклического продукта подтверждена и.-к. спектром, где наблюдается поглощение двойной связи в области 1558 см^{-1} (валентные колебания $\text{C}=\text{C}$), а тройная связь и связь $\text{Si}-\text{H}$ не обнаруживаются.

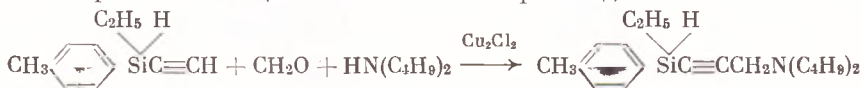
Данные, полученные и.-к. спектроскопией, согласуются спектроскопией с результатами исследования методом я.м.р. В спектре я.м.р. протон при тройной связи ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}$) и протон при атоме кремния ($\text{Si}-\text{H}$) не наблюдаются. Наличие же винильных протонов (сигналы в области $\delta=5,1$ м.д.) подтверждает предлагаемую нами структуру. Необходимо отметить, что метильные группы во фрагменте $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ несколько смещены в сторону слабого поля и имеют химический сдвиг $\delta=1,41-1,43$ м.д. Химические сдвиги протонов фенильной, метильной (в *n*-положении бензольного кольца) и этильной групп имеют значения: $\delta=7,36$; $2,21$ м.д. и $\delta=0,62-1,0$ м.д. соответственно. Спектры я.м.р. как исходного соединения, так и продукта циклизации сняты в виде 30% раствора в CCl_4 . В качестве внутреннего эталона взят гексаметилдисилоксан. Изучена реакция взаимодействия этилгидрид-*n*-толилхлорсилана с магнибромэтинилом в среде ТГФ с образованием этилгидрид-*n*-толилсилилацетилена по схеме:



Строение полученного продукта подтверждается хроматографическим анализом, и.-к. спектрами и спектрами я.м.р. Концевой ацетиленовый водород и водород, находящийся у атома кремния при этилгидрид-*n*-толилсилилацетилене, сохраняют свою подвижность в реакции гидросилилирования в присутствии катализатора Спайера, что приводит к образованию олигомерного соединения. При комнатной температуре олигомер представляет собой вязкую жидкость желтого цвета, растворяющуюся в бензоле, CHCl_3 , CCl_4 . При нагревании до температуры порядка 80° текучесть олигомера увеличивается. Методом эбулиоскопии определен молекулярный вес, который составляет $4800-5220$, что доказывает наличие в макромолекуле около 30 звеньев. Были сняты и.-к. и спектры я.м.р. этого соединения. Таким образом, можно полагать, что полученный олигомер имеет следующее строение:



Аминометилирование этилгидрид-*n*-толилсилилацетилена с параформальдегидом и дибутиламинами в присутствии полухлористой меди приводит к образованию ацетиленовых аминопроизводных по схеме:



Состав и строение ацетиленовых аминопроизводных подтверждены изучением и.-к. спектров.

Азербайджанский институт нефти и химии
им. М. Азизбекова
Баку

Поступило
31 X 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. А. Шихиев, Р. Ю. Гасанова, Р. М. Мустафаев, Азерб. хим. журн., № 4, 29 (1969).
- ² И. А. Шихиев, Р. Ю. Гасанова, В. М. Гусейнзаде, ДАН, т. 177, № 5, 1116 (1967).
- ³ К. А. Андрианов, М. И. Шихиева и др., ДАН, т. 199, № 6, 1301 (1971).
- ⁴ И. А. Шихиев, Я. Ф. Насиров и др., ЖОХ, т. 42, 2026 (1972).