

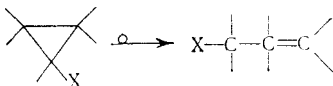
В. Ф. МИРОНОВ, В. В. ЩЕРБИНИН, Н. А. ВИКТОРОВ, В. Д. ШЕЛУДЯКОВ

ВЗАИМНЫЕ ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦИКЛОПРОПИЛ-, АЛЛИЛ- И ВИНИЛСИЛАНОВ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 29 I 1975)

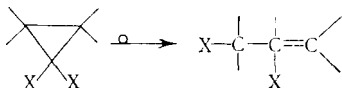
Известно, что как сам циклопропан, так и его производные изомеризуются при термоллизе в аллильные соединения.

В большинстве случаев это происходит в результате миграции заместителя X, а не водорода (¹⁻⁶):



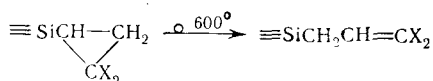
где X = H, Hal, Si

Например, при термоллизе гем-дигалогенциклопропанов безусловно происходит миграция одного из атомов галогена (⁷):



т. е. миграционная способность атома галогена явно больше, чем атома водорода.

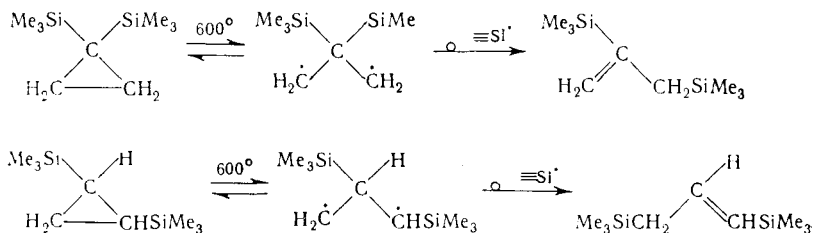
В то же время нами было обнаружено, что термоллиз любых β-галогензамещенных циклопропилсиланов (особенно это очевидно для гем-дигалогензамещенных) не приводит к миграции атома галогена (^{2, 3}):



где X = H, Cl; Cl, Cl; F, F

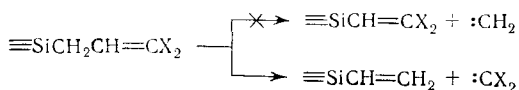
Следовательно, в этом случае имеет место миграция либо силильной группы, либо, что менее вероятно в свете приведенных данных, атома водорода.

Подтверждением возможности 1,2-миграции силильной группы является пиролиз 1,1- и 1,2-бис-(триметилсилил)-циклопропанов, проходящий, вероятно, через промежуточную бирадикальную форму переходного состояния молекулы:

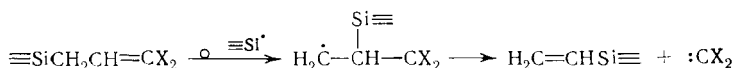


Таким образом, миграционная способность заместителей в циклопропане уменьшается в ряду $\equiv\text{Si} > \text{Cl} > \text{H} > \text{F}$, что совпадает с возрастанием энергии связи C — элемент. При термоллизе триметилаллилсилана Кумада (⁸) наблюдал образование триметилвинилсилана и объяснил этот результат элиминированием α-метиленовой группы.

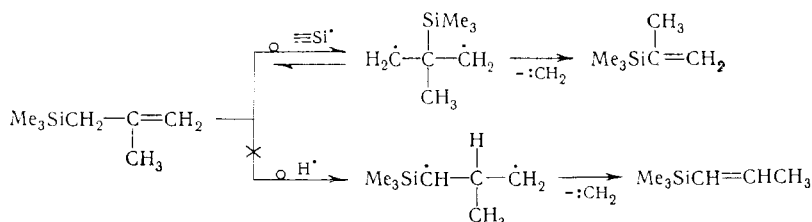
Нами, однако, было обнаружено, что при термоллизе разнообразных γ -замещенных аллилсиланов образуются исключительно винилсиланы, а не β -замещенные винилсиланы, как это должно было бы следовать из схемы Кумады:



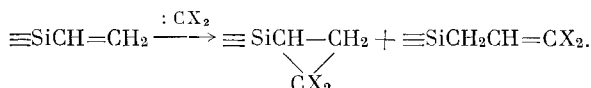
Механизм термоллиза аллилсиланов, вероятно, включает в себя 1,2-миграцию силильной группы с образованием промежуточной бирадикальной формы переходного состояния молекулы, аналогичной образующейся при термоллизе циклопропилсиланов и претерпевающей дальнейший распад:



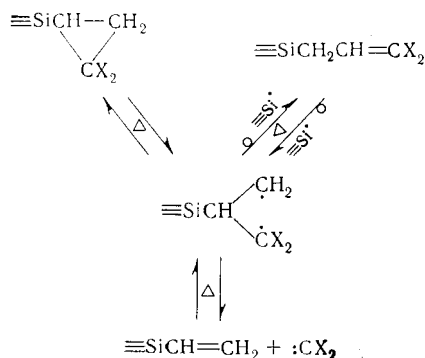
Подтверждением такой возможности служит тот факт, что масс-спектры циклопропил- и аллилсиланов одинаковы и отличаются лишь величиной интенсивности молекулярного пика, что позволяет предположить изомеризацию аллилсиланов и циклопропилсиланов под электронным ударом в какую-то одинаковую, промежуточную форму, которая и претерпевает дальнейшие превращения (¹⁴). Термоллиз металилтриметилсилана подтверждает способность силильной группы, а не водорода к 1,2-миграции:



Ранее мы сообщали (^{2, 3, 9, 10}), что термоллиз веществ источников карбенов в присутствии винилсиланов приводит к получению циклопропилсиланов:



Таким образом замыкается круг взаимных превращений циклопропил-, аллил- и винилсиланов, что позволяет нам представить обсуждаемые термические превращения всех трех классов соединений как обратимые процессы, протекающие через общую промежуточную бирадикальную форму переходного состояния молекулы:

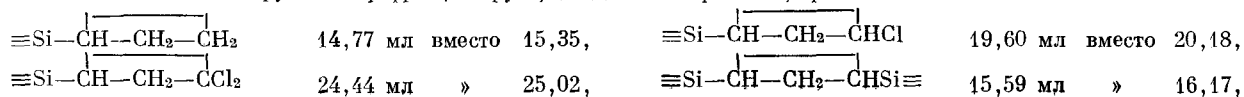


Физико-химические свойства полученных соединений

Таблица 1

№№ п.п.	Формула	Шифр	Вы- ход, %	Т. кип., °C/мм. рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D^*		Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
							найд.	выч.	Si	Cl		Si	Cl
1	$\text{Me}_3\text{Si}\overline{\text{C}}\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	I	8	131—132	1,4390	0,9234	42,35	42,32	18,69	24,58	$\text{SiC}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$	18,89	23,84
2	$\text{Me}_2(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Si}\overline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	II	22	153	1,4450	0,9416	42,29	42,32	18,71	24,33	$\text{SiC}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$	18,89	23,84
3	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\overline{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	IIa	74	64/15	1,4450	0,8221	60,38	61,01	29,99	—	$\text{Si}_2\text{C}_9\text{H}_{22}$	30,13	—
4	$(\text{MeO})_3\text{Si}\overline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{HCSi}(\text{OMe})_3$	IIб	80	99—100/3	1,4220	1,0854	66,14	65,98	19,61	—	$\text{Cl}_2\text{C}_9\text{H}_{22}\text{O}_6$	19,89	—
5	$\text{MeSi}\overline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{HCSiMe}_3$	IIв	48	45/10	1,4335	0,7951	61,02	61,01	30,01	—	$\text{Si}_2\text{C}_9\text{H}_{22}$	30,13	—
6	$[\text{Me}_3\text{Si}\overline{\text{C}}\text{Si}(\text{Me})_2]_2\text{O}$	IIг	31	79—80/2	1,4381	0,9056	111,01	110,55	29,25	—	$\text{Si}_4\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}_1$	29,35	—
7	$[\text{Cl}\overline{\text{C}}\text{Si}(\text{Me})_2]_2\text{O}$	IIд	48	94—95/3	1,4537	1,0420	73,61	73,15	19,76	25,32	$\text{Si}_2\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{OCl}_2$	19,82	25,02
8	Транс- $\text{Me}_3\text{Si}\overline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CHCl}$	III	31	45/10	1,4470	0,9367	42,47	42,32	18,49	24,25	$\text{SiC}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$	18,89	23,84
9	Транс- $(\text{MeO})_3\text{Si}\overline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CHCl}$	IIIa	46	70/10	1,4253	1,1208	44,91	44,80	14,17	18,43	$\text{SiC}_6\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Cl}$	14,28	18,03
10	$\text{Cl}_3\text{Si}\overline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{CHCl}$	III	1—2	52/10	1,4801	1,4372	41,51	41,60	12,91	67,88	$\text{SiC}_3\text{H}_4\text{Cl}_4$	13,38	67,54
11	$\text{Cl}_2\text{MeSi}\overline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2$	IV	1—2	192	1,4843	1,3361	47,99	46,67	12,09	63,64	$\text{SiC}_4\text{H}_6\text{Cl}_4$	12,54	63,31
12	$\text{Cl}_3\text{Si}\overline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2$	IVa	1—2	193	1,4905	1,5165	46,63	46,43	11,06	72,81	$\text{SiC}_3\text{H}_3\text{Cl}_5$	11,49	72,53
13	$\text{Me}_3\text{Si}\overline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}=\text{CHCl}$	V	60	137—138	1,4445	0,8978	44,04	44,28	18,56	24,04	$\text{SiC}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$	18,89	23,84
14	$\text{Cl}_3\text{Si}\overline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}=\text{CHCl}$	Va	10	163—164	1,4772	1,3874	42,78	43,56	12,93	67,89	$\text{SiC}_3\text{H}_4\text{Cl}_4$	13,38	67,54
15	$\text{Cl}_2\text{MeSi}\overline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}=\text{CCl}_2$	VI	20	189	1,4818	1,3283	47,98	48,64	12,38	63,81	$\text{SiC}_4\text{H}_6\text{Cl}_4$	12,54	63,31
16	$\text{Cl}_3\text{Si}\overline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}=\text{CCl}_2$	VIa	20	190	1,4881	1,4980	47,01	48,40	11,38	72,92	$\text{SiC}_3\text{H}_3\text{Cl}_5$	11,49	72,53
17	$\text{Me}_3\text{Si}\overline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{CH}_2$	VII	80	60/15	1,4331	0,7921	61,28	60,48	29,81	—	$\text{Si}_2\text{C}_9\text{H}_{22}$	30,13	—
18	$\text{Me}_3\text{Si}\overline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}=\text{CHSiMe}_3$	VIII	80	171—172	1,4390	0,7803	62,34	60,48	29,77	—	$\text{Si}_2\text{C}_9\text{H}_{22}$	30,13	—

* Вычислена с использованием величин групповых рефракций групп, связанных с кремнием, принятых:

вычисленных по связевым величинам ⁽¹⁵⁾.

Синтезы с участием реактива Симмонса — Смита

№ п.п.	Исходный винилсилан	Синтезированный циклопропан	В граммах на 1 моль исходного винилсилана					Т-ра, °С	Выход, % от теор.
			CH_3J_2	Zn/Cu (Zn)	ZnJ_2	Эфир	$(\text{MeO})_4\text{Si}^*$		
1	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{CH}_2$	IIa	321,2	79	30,6	100	52,9	80—90	60
2	$(\text{MeO})_3\text{SiCH}=\text{HCSi}(\text{OMe})_3$	IIб	321,2	(79)	15,4	100	—	80—90	80
3	Транс- $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHCl}$	III	321,2	79	30,6	100	60,0	80	15
4	Транс- $(\text{MeO})_3\text{SiCH}=\text{CHCl}$	IIIa	321,2	79	15,4	100	—	80	46

* Установлено, что $(\text{MeO})_4\text{Si}$ чрезвычайно ускоряет реакцию Симмонса — Смита.

1. 1-Хлор-1-(триметилсилил)-циклопропан (I), (хлорметил)-диметилсилил циклопропан (II), 1-хлор-2-(триметилсилил)-циклопропан (III). В прибор для хлорирования ⁽¹²⁾ загружают 114,3 г триметилсилилциклопропана, нагревают куб до кипения и пускают хлор. Хлорируют до 140° С в кубе. Перегонкой на ректификационной колонке выделяют 11,9 г (8%) силана I, 32,7 г (22%) силана II и 2,8 г (2%) силана III с константами, приведенными в табл. 1.

2. 1,1-Бис-(триметилсилил)-циклопропан (IIa). Взаимодействием 4,6 г суспензии Na в 150 мл сухого эфира с 15 г силана I и 12 г триметилхлорсилана в технике опытов ⁽¹³⁾ получают 13,8 г (74%) силана IIa (см. табл. 1).

3. Синтезы с участием реактива Симмонса — Смита сведены в табл. 2. Физико-химические свойства синтезированных соединений помещены в табл. 1.

4. 1,2-Бис-(триметилсилил)-циклопропан (IIв). Обработкой эквимольным количеством метилмагнийиодида 28,2 г силана IIб с последующим разложением водой получено 8,9 г (48%) силана IIв и 18,7 г (31%) силана IIг (см. табл. 1).

5. Транс-1-триметилсилил-2-хлорциклопропан (III). В условиях предыдущего синтеза, используя метилмагнийхлорид, из 39,4 г силана IIIa получено 9,2 г (31%) силана III, и 27,2 г (48%) силана IIд (см. табл. 1).

6. Результаты и условия опытов в высокотемпературной проточной установке, состоящей из кварцевой трубки, помещенной в электропечь, дозатора и сборника конденсата, см. (², ³). Физико-химические свойства полученных соединений IV—VIII помещены в табл. 2. Структуры полученных соединений охарактеризованы данными и.к., к.р., я.м.р. и масс-спектров (¹¹, ¹⁴).

Поступило
29 I 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Sakurai, A. Hosami, M. Kumada, Tetrahedron Letters, 1968, 2469. ² В. Ф. Миронов, Н. Г. Максимова, В. Д. Шелудяков, Авт. свид. СССР № 282321 от 25.VII.69, Бюлл. изобр. № 30, 34 (1970). ³ В. Ф. Миронов, О. М. Радькова и др., ДАН, т. 207, 114 (1972). ⁴ A. J. Ashe, J. Am. Chem. Soc., v. 95, 818 (1973). ⁵ R. Fields, R. N. Hazeldine, D. Peter, Chem. Commun., № 21, 1081 (1967). ⁶ K. A. W. Parry, P. J. Robinson, ibid., № 21, 1083 (1967). ⁷ R. Barlet, Y. Vo-Quang, Bull. Soc. Chim., № 10, 3729 (1969). ⁸ H. Sakurai, A. Hosami, M. Kumada, Chem. Commun., № 12, 767 (1970). ⁹ В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков и др., ЖОХ, т. 43, 1856 (1973). ¹⁰ В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков и др., ЖОХ, т. 44, № 11 (1974). ¹¹ В. Н. Бочкарев, А. Н. Поливанов и др., ЖОХ, т. 43, 621 (1973). ¹² В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 199 (1957). ¹³ В. Ф. Миронов, В. Г. Глузнецов, ДАН, т. 104, № 6, 865 (1955). ¹⁴ К. К. Попков, В. И. Глизерман и др., ЖОХ, т. 44, 1041 (1974). ¹⁵ Т. К. Гар, В. Ф. Миронов, Расчет молекулярных рефракций соединений элементов IVB группы периодической системы, М., 1971.