

УДК 547.345

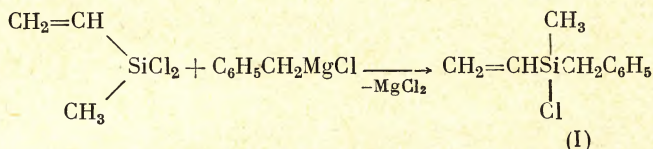
ХИМИЯ

Академик К. А. АНДРИАНОВ, С. Ф. КАРАЕВ,
Д. С. ДЖАФАРОВ, И. А. ШИХИЕВ

СИНТЕЗ РЯДА ПОЛИНЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ МЕТИЛВИНИЛДИХЛОРСИЛАНА

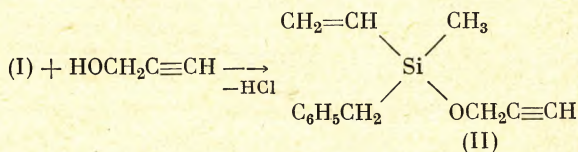
Накопленный к настоящему времени фактический материал ⁽¹⁻³⁾, позволяет утверждать, что исследования, связанные с получением новых функционально замещенных непредельных кремнийорганических соединений, относятся к актуальным проблемам элементоорганической химии. Развивая систематические исследования ⁽⁴⁻⁷⁾ в области кислородсодержащих непредельных кремнийорганических соединений, мы в данной работе задались целью изучить некоторые новые синтезы на базе метилвинилдихлорсилана.

Действием бензилмагнийхлорида на метилвинилдихлорсилан в растворе абсолютного диэтилового эфира получен метилвинилбензилхлорсилан (I) с выходом 55%



Состав и строение синтезированного моноклорсилана (I) подтверждены данными элементного анализа, молекулярной рефракции и и.-к. спектром, в котором фиксируются полосы поглощения валентного колебания связи Si—Cl (805 см⁻¹), валентных (3030 см⁻¹) и деформационных (695 см⁻¹) C—H колебаний фенильной группы, а также колебаний C—H связей незамещенной винильной группы (912 и 3095 см⁻¹).

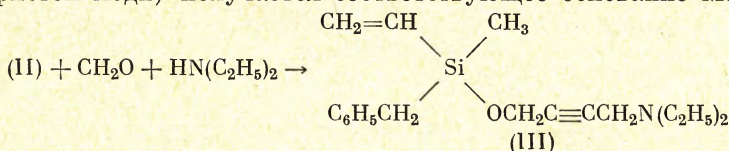
Особая чувствительность связи Si—Cl к реакциям сольволиза обуславливает простую реализацию взаимодействия моноклорсилана I с пропаргильным спиртом в присутствии эквимольного количества пиридина, что приводит к образованию метилвинилбензилпропаргилоросилана (II) с выходом 72%



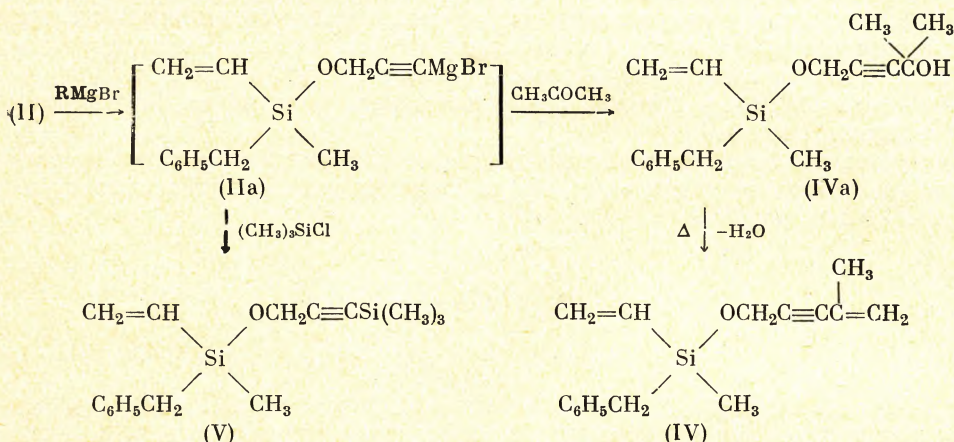
Строение полученного вещества II подтверждено абсорбционными спектрами. В и.-к. спектре соединения II отмечается появление полос поглощения при 2130 и 3300 см⁻¹ (группа —C≡CH), а также сильного абсорбционного пика при 1098 см⁻¹ (группа Si—O—C). В спектре п.м.р. продукта II имеет место наложение сигналов ацетиленового протона и CH₂-протонов бензильной группы при δ=2,23 м.д., что явствует из интегральной интенсивности, равной трем протонным единицам. Метиленовые протоны пропаргильной группы образуют дублет при δ=4,18 м.д., а протоны винильной и фенильной групп дают в спектре сигналы при δ=5,88 м.д. и δ=6,95 м.д. соответственно.

Наличие «свободного» ацетиленового атома водорода в составе пропаргилоросилана (II) проявляется также в реакции последнего с «ами-

нометилирующей парой» параформ — диэтиламин, при осуществлении которой в растворе диоксана (в присутствии каталитических количеств полухлористой меди) получается соответствующее основание Манниха:

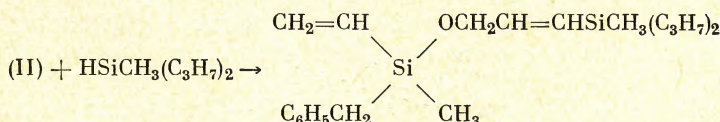


Пропаргиллоксисилан II, под действием алкильных реактивов Гриньяра в растворе диэтилового эфира, способен образовывать реактив Иоича (IIa), взаимодействие которого с ацетоном приводит к эфироспирту (IVa). Последний, однако, удастся выделить лишь в виде соответствующего кремнийдиенинового эфира (IV), вследствие легкой дегидратации IVa при перегонке в вакууме. При реакции реактива Иоича (IIa) с триметилхлорсиланом образуется дисилилениновый эфир (V)



Химический состав полученных продуктов IV и V находится в соответствии с данными элементного анализа. Доводом в пользу приведенного строения соединений IV и V является отсутствие в спектре п.м.р. сигнала, свойственного для ацетиленового H-атома, а также смещение полосы поглощения дизамещенной связи C≡C в низкочастотную область и.к. спектра (2195—2180 см⁻¹), что характерно для молекул имеющих конъюгированные связи.

При реакции пропаргиллоксисилана II с метилдипропилсиланом в присутствии катализатора Спайера, происходит присоединение гидридсилана лишь по тройной связи исходного продукта с образованием дикремнийсодержащего диенового эфира (VI) с изолированными кратными связями, что свидетельствует о большей реакционной способности тройной углерод-углеродной связи (по сравнению с двойной) в реакции гидросилилирования⁽⁸⁾:



Такое направление реакции подтверждается тем, что в и.к. спектре аддукта VI отсутствуют полосы поглощения, диагностические для фрагмента —C≡NH.

С целью получения кремнийсодержащего кетоэфира VIIa было изучено поведение пропаргиллоксисилана II в обычно применяемых условиях реакции гидратации алкинов (HgO+H₂SO₄)⁽⁹⁾. Оказалось, что в результате реакции образуется симметричный дисилоксан VII и кетоспирт VIII.

