

ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЕ 1-ЭТОКСИБУТИНА-2

Н. Г. МУШЕГЯН, А. Г. ВАРТАНЯН и М. О. МЕЛИКЯН

Институт общей и неорганической химии
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 XII 1977

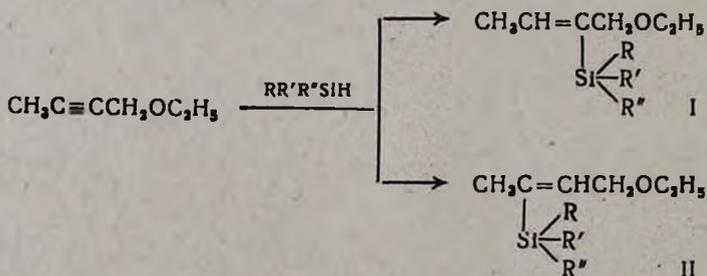
Исследованы реакции гидросилилирования 1-этоксипутина-2 триэтил-, диэтилхлор-, этилдихлор-, трихлор-, фенилдихлор-, дифенилхлор- и трифенилсиланами. Показано, что в случае гидросилилирования 1-этоксипутина-2 триэтилсиланом получается в основном один из возможных двух изомеров, а именно, 1-этоксипутин-2-триэтилсилан. При гидросилилировании остальными этилхлорсиланами и трихлорсиланом образуются смеси обоих возможных изомеров, т. е. соответствующих 2- и 3-силанпроизводных-1-этоксипутинов.

Табл. 2, библ. ссылок 17.

В 1957 г. Спайером в качестве катализатора реакции гидросилилирования непредельных соединений была применена платинохлористоводородная кислота [1], которая по своей эффективности превзошла все предшествующие катализаторы. После этого в литературе появились многочисленные сообщения о получении кремнийорганических соединений с помощью реакции присоединения гидридсиланов к различным непредельным соединениям с применением катализатора Спайера.

В литературе имеются описания реакций присоединения гидридсиланов к ацетиленовым углеводородам и его производным [2—8].

В настоящей работе исследованы реакции присоединения различных гидридсиланов к 1-этоксипутину-2 в присутствии катализатора Спайера [1] согласно следующей схеме:



где а. $\text{R}=\text{R}'=\text{R}''=\text{C}_2\text{H}_5$; б. $\text{R}=\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}''=\text{Cl}$; в. $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{R}''=\text{Cl}$;
 г. $\text{R}=\text{R}'=\text{R}''=\text{Cl}$; д. $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{R}''=\text{Cl}$; е. $\text{R}=\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}''=\text{Cl}$;
 ж. $\text{R}=\text{R}'=\text{R}''=\text{C}_6\text{H}_5$.

Выходы и константы полученных соединений приведены в табл. 1.

Согласно данным ИК и ПМР спектров, в случае присоединения галогенсодержащих силанов образуются смеси двух ожидаемых изомерных продуктов I и II, при присоединении же триэтилсилана II образуется лишь с незначительным выходом. Полученные данные, по-видимому, могут быть объяснены большой реакционной способностью хлорсиланов [9], что приводит к уменьшению селективности реакций. Хлорсиланпроизводные 1-этоксипутинов-2 были подвергнуты воздействию этил- и фенилмагнийдбромидов. Как и следовало ожидать, в результате были получены продукты непосредственного присоединения триэтил- и трифенилсиланов к 1-этоксипутину-2 (табл. 2).

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе «UR-20» при комнатной температуре, спектры ПМР на спектрометре «Т-60 (Varian)» при 60 МГц относительно ТМС.

Исходный 1-этоксипутин-2 получен из 1,3-дихлорбутена-2 по известному способу [10].

Общее описание реакции гидрогидрирования 1-этоксипутина-2. К смеси 1-этоксипутина-2 и соответствующего гидридсилана (в мольном соотношении 1 : 1, а в случае трихлорсилана 1 : 3 ввиду летучести последнего) при перемешивании прибавлен 0,1-мольный раствор платинохлористоводородной кислоты в изопропиловом спирте (катализатор Спайера) из расчета 1—2 мл на один моль реагента. Смесь нагревалась до 80—90° 3—4 часа. После отгонки не вступивших в реакцию исходных веществ продукт перегнан в вакууме. Результаты приведены в табл. 1.

В ИК спектрах синтезированных веществ отсутствует область валентных колебаний $C\equiv C$ связи и проявляются частоты в области 1630—1650 cm^{-1} , характерные для связи $C=C$.

Данные ПМР* спектров, δ , м. д.: а) 1,75 д ($\underline{C}H_2CH=$), 5,85 кв. ($\underline{C}H_2CH=$) с $J=7$ Гц, 4,03 ушир. с. ($\underline{C}H_2O$), 3,42 кв. ($O\underline{C}H_2CH_2$) с $J=6$ Гц, в области 0,4—1,4 сигналы CH_3 этоксильной и этильной групп при атоме кремния; б) 1,68—1,90, 5,90—6,40, 3,98—4,30 мультиплет, в) 1,67—1,97, 5,90—6,44, 4,0—4,34 мультиплет, г) 1,8—2,0, 6,4—6,82, 4,0—4,34 мультиплет.

Получение 1-этоксипутирил(трифенил)силанбутена-2 из хлорсиланпроизводных 1-этоксипутинов-2. К реактиву Гриньяра, приготовленному из магния и бромистого этила (или бромбензола) в среде абс. эфира, прибавлены синтезированные хлорсиланпроизводные 1-этоксипутинов-2 I и II (б, в, г, д, е) в мольном соотношении к реактиву Гриньяра 1 : 1; 1 : 2; 1 : 3; 1 : 2 и 1 : 1, соответственно. Смесь нагревалась 3—4 часа.

* ИК и ПМР спектры сняты Л. В. Хажакином, за что авторы выражают ему благодарность.

Продукты гидросилилирования 1-этоксипутина-2

I и II R, R', R''	Выход, %	Т. перегонки, °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Найдено, %				Вычислено, %			
					C	H	Si	Cl	C	H	Si	Cl
R=R'=R''=C ₂ H ₅	70	100—102/5—6	0,853	1,4540	66,89	12,39	13,40	—	67,2	12,20	13,10	—
R=R'=C ₂ H ₅ , R''=Cl	67	114—114/12	0,9525	1,4571	53,69	10,18	11,65	15,99	54,39	9,99	12,02	15,62
R=C ₂ H ₅ , R'=R''=Cl	45	88—90/5	1,075	1,4630	41,90	7,29	12,30	31,12	42,29	7,09	12,36	31,20
R=R'=R''=Cl	69	75—77/7—8	1,1949	1,4655	30,50	5,21	11,90	45,53	30,46	4,74	12,02	46,12
R=C ₆ H ₅ , R'=R''=Cl	44	160—164/5—6	1,1241	1,5162	52,44	6,25	10,20	25,90	52,35	5,85	10,26	25,78
R=R'=C ₆ H ₅ , R''=Cl	37	182—186/5—6	1,0794	1,5560	70,32	7,92	7,14	11,59	69,98	7,35	7,32	11,31
R=R'=R''=C ₆ H ₅	45	222—226/1—2*	1,0841	1,5958	80,03	6,69	8,00	—	80,39	7,30	7,83	—

* Т. пл. 92° (этиловый спирт).

Таблица 2

Триэтил(трифенил)силлил-1-этоксипутины-2, полученные из хлорсиллилпроизводных 1-этоксипутинов-2

Исходные I и II R, R', R''	Выход, %	Т. перегонки, °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %		
					C	H	Si	C	H	Si
R=R'=C ₂ H ₅ ; R''=Cl	73	101—103/5—6	0,8608	1,4595	66,69	12,19	13,21	67,20	12,20	13,10
R=C ₂ H ₅ , R'=R''=Cl	75	101—103/5—6	0,860	1,4540	66,83	12,73	13,40	67,20	12,20	13,10
R=R'=R''=Cl	72	100—102/5—6	0,8551	1,4540	66,35	12,39	12,90	67,20	12,20	13,10
R=R'=C ₆ H ₅ , R''=Cl	29	223—226/1—2	0,0841	1,4558	80,03	6,69	8,00	80,33	7,30	7,83
R=C ₆ H ₅ , R'=R''=Cl	31	222—226/1—2	1,084	1,5955	80,27	7,04	8,27	80,33	7,30	7,83

После подкисления продукт реакции экстрагирован эфиром; эфирный раствор высушен над безводным сульфатом натрия. После отгонки эфира продукт перегнан в вакууме. Выходы и константы полученных веществ приведены в табл. 2.

1-էթօքսիբութին-2-ի ՀԻԴՐՈՍԻԼՅԱՑՈՒՄԸ

Ն. Գ. ՄՈՒՇԵԳՅԱՆ, Ա. Գ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Մ. Հ. ՄԵԼԻԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 1-էթօքսի-2-բուտինի հիդրոսիլիացումը տրիէթիլ-, դիէթիլքլոր-, էթիլդիքլոր-, տրիքլոր-, ֆենիլդիքլոր-, դիֆենիլքլոր- և տրիֆենիլսիլաններով: Ցույց է տրված, որ 1-էթօքսի-2-բուտինի հիդրոսիլիացումը տրիէթիլսիլանով բերում է հիմնականում երկու հնարավոր իզոմերներից մեկի՝ 1-էթօքսի-2-տրիէթիլսիլիլ-2-բուտենի առաջացման: Մնացած դեպքերում ստացվում է երկու հնարավոր իզոմերների խառնուրդ:

HYDROSILYLATION OF 1-ETHOXYBUTYN-2

N. G. MUSHEGHIAN, A. G. VARDANIAN and M. H. MELIKIAN

The hydrosilylation reaction of 1-ethoxybutyn-2 with the following silanes: triethyl, diethylchloro, ethyldichloro, trichloro, phenyldichloro, diphenylchloro, and triphenyls were investigated. It was shown that in the case of hydrosilylation of 1-ethoxybutyn-2 with triethylsilane mainly one of the two possible isomers, naimly: 1-ethoxy-2-triethylsilylbutene-2 was formed. Hydrosilylation with the rest of ethylchlorosilanes and trichlorosilane produced a mixtures of both possible isomers. i. e. the corresponding 2-silyl and 3-silyl derivatives of 1-ethoxy-butene-2.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Y. Speler, Y. Y. Webster, G. Varner, J. Am. Chem. Soc., 79, 974 (1957).
2. Л. Л. Шуковская, Р. И. Пальчик, ЖОХ 35, 1122 (1965).
3. Н. В. Комаров, В. Б. Пухнарович, С. П. Сущинская, Г. А. Калабина, В. Г. Сахаровский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 839.
4. Н. В. Комаров, С. В. Кирпиченко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2288.
5. G. Stock, E. Colvin, J. Am. Chem. Soc., 93, 2080 (1971).
6. К. И. Черкезшвили, М. О. Тактакишвили, И. М. Гвердцители, Сообщ. АН Груз. ССР, 78, 101 (1975).
7. И. М. Гвердцители, Т. Т. Талаквдзе, Сообщ. АН Груз. ССР, 79, 601 (1975).
8. М. Г. Воронков, С. В. Кирпиченко, В. В. Кейко, Л. В. Шерстянникова, В. А. Пестунович, Е. О. Цетлина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 390.
9. М. Сарка, Р. Svoboda, V. Bazant, V. Chvolovsky, Coll. Czech., Chem. Commun. 36, 2785 (1971).
10. Г. М. Мкрян, Изв. АН Арм. ССР, 1, 260 (1948).