

58. Ф. С. Сировский, С. М. Величко, Ю. А. Трегер, А. Л. Чимишкян, III Всесоюзн. конф. «Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов», Тезисы докл., Баку, 1981.
59. С. С. Юфит, Механизм межфазного катализа, Изд. «Наука», М., 1984, стр. 265.
60. М. Макоша, Усп. хим., 46, 2174 (1977).
61. М. Makosza, Chemie in unseerr Zeit., 12, № 5 (1978).
62. E. V. Dehmlow, Angew. Chemic., 69, 52 (1977).
63. Вопросы физ. химии растворов электролитов, под ред. Г. И. Микулина, Изд. «Химия», Л., 1968, стр. 61.

Армянский химический журнал, т. 38, № 4, стр. 248—253 (1985 г.)

УДК 547.841—547.421

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ АЦЕТАЛЕЙ И КЕТАЛЕЙ С ТРИЭТИЛСИЛАНОМ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТ ЛЬЮИСА И ВОССТАНОВЛЕННОГО НИКЕЛЯ

Т. К. КИЛАДЗЕ, И. А. МЕЛЬНИЦКИЙ, И. В. МИРОНОВ, Е. А. КАНТОР,
Д-р Л. РАХМАНКУЛОВ и Р. А. КАРАХАНОВ

Уфимский нефтяной институт

Поступило 2 VIII 1984

Исследовано взаимодействие 1,3-диоксациклоалкенов с триэтилсиланом в присутствии протонных и апротонных кислот, приводящее к алкокси (триэтилсилокси) алканам. При использовании никелевого катализатора образуются лишь продукты раскрытия ацетильной связи.

Табл. 3, библиограф. ссылки 8.

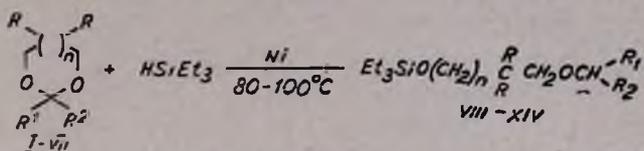
Взаимодействие незамещенных 1,3-диоксациклоалканов с триэтилсиланом в присутствии некоторых кислот Льюиса приводит к метокси(триэтилсилокси)алканам с выходами до 85% [1, 2]. Несимметричные, замещенные при С(4) циклические формали конкурентно гидросилилируются по обеим С—О-связям, причем соотношение образующихся метокси(триэтилсилокси)алканов определяется природой и размерами заместителей [3].

Циклические формали проявляют высокую активность при гидросилилировании и в присутствии восстановленного никеля. В этом случае выходы метокси(триэтилсилокси)алканов составляют 89—98% [4].

Поведение циклических ацеталей при гидросилилировании несколько отличается от поведения циклических формалей. Так, например, при взаимодействии 2-метил-1,3-диоксолана (I) с триэтилсиланом в присутствии безводного дихлорида цинка, помимо 1-этокси-2-(триэтилсилокси)этана, образуется значительное количество 1,2-ди(триэтилсилокси)этана (XXII) [1].

В продолжение исследования гидросилилирования ацеталей нами изучено взаимодействие 1,3-диоксациклоалканов II—VI с триэтилсиланом. В присутствии апротонных и протонных кислот выходы ожидаемых продуктов гидросилилирования—алкокси(триэтилсилокси)алканов IX—XIII не превышают 20% (табл. 1). Конверсия исходных соединений II—VI за 2 ч в присутствии большинства испытанных катализаторов до-

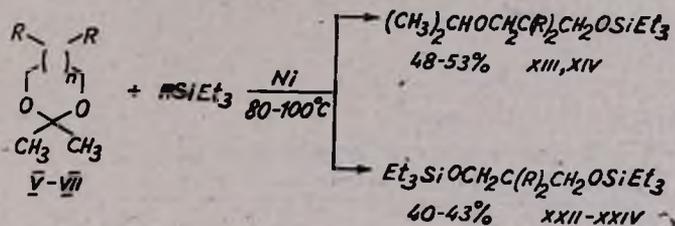
Гидросилилирование 2-замещенных 1,3-диоксациклоалканов I—VII при 80—100° в присутствии восстановленного никеля завершается в течение 3—4 ч с образованием соответствующих алкокси(триэтилсилокси)алканов VIII—XIV с выходами 48—94% (табл. 2).



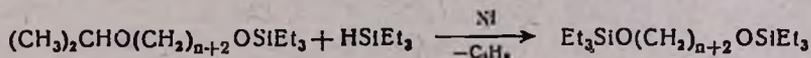
$n=0$, $R^1=H$, $R^2=CH_3$ (I, VIII); $R^1=R^2=CH_3$ (VII, XIV)

Таким образом, при использовании восстановленного никеля как катализатора гидросилилирования незамещенных [4] и 2-замещенных 1,3-диоксациклоалканов образуются только продукты раскрытия ацетальной связи.

Реакция 2,2-дизамещенных 1,3-диоксациклоалканов V—VII с триэтилсианом в присутствии никеля характеризуется сравнительно невысокими выходами соответствующих алкокси(триэтилсилокси)алканов XII—XIV при почти полной конверсии исходных соединений (табл. 2). В этом случае, помимо силоксанов XII, XIII и XIV, образуются значительные количества ди(триэтилсилокси)алканов XXII—XXIV.



Очевидно, образование дихлоридовых эфиров можно объяснить дальнейшим гидросилилированием первоначально образовавшихся алкокси(триэтилсилокси)алканов.



Возможность осуществления аналогичной реакции установлена ранее на примере взаимодействия простых эфиров вторичных спиртов с триэтилсианом в присутствии восстановленного (или коллоидного) никеля [5, 6]. Следует отметить, что при катализе кислотами Льюиса такая реакция не происходит.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР полученных соединений записаны на спектрометре «Tesla BS-467» в CCl_4 с использованием ГМДС в качестве внутреннего стандарта. Исходные ацетали и кетали получены взаимодействием соответствующих альдегидов и диолов. Триэтилсиан получен по описанной методике [7].

Таблица 2

Результаты гидросилилирования циклических ацеталей в присутствии восстановленного никеля. Количество катализатора 5 мол. %, соотношение силан : диоксациклоалкан = 1 : 1; температура 100°; время реакции 4 ч

Соединение	Конверсия, %		Продукты реакции	Выход, %	Селективность образования алкокси(триэтилсилокси)алкана в расчете на, %	
	HSi(C ₂ H ₅) ₂	диокса-циклоалкан			силан	диокса-циклоалкан
2-Метил-1,3-диоксолан (I)	92	93	1-Этокси-2-(триэтилсилокси)этан (VIII)	86	93	92
2,2-Диметил-1,3-диоксолан (VII)	94	92	1-Изопропоксн-2-(триэтилсилокси)этан (XIV)	48	51	52
II	97	98	IX	94	95	94
III	96	95	X	90	94	95
IV	95	95	XI	92	97	97
V	96	93	XII	53	55	57
VI	93	91	XIII	50	54	55

Таблица 3

Физико-химические константы соединений, полученных гидросилилированием циклических ацеталей и кеталей

Соединение	Формула	Т. кип. °С/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰
IX	C ₁₁ H ₂₀ O ₂ Si	75/10	0,8589	1,4252
X	C ₁₂ H ₂₀ O ₂ Si	79/10	0,8506	1,4248
XI	C ₁₃ H ₂₀ O ₂ Si	81/10	0,8427	1,4243
XII	C ₁₇ H ₂₈ O ₂ Si	74/10	0,8504	1,4247
XIII	C ₁₄ H ₂₂ O ₂ Si	85/5	0,8412	1,4212
1,2-ди(Триэтилсилокси)этан	C ₁₄ H ₃₄ O ₂ Si	260*	0,8674	1,4335
XXIII	C ₁₅ H ₃₀ O ₂ Si	265*	0,8663	1,4392
XXIV	C ₁₇ H ₄₀ O ₂ Si	270*	0,8585	1,4452
XVI	C ₇ H ₁₆ O ₂	132*	0,8398	1,4000
XVII	C ₉ H ₂₀ O ₂	168*	0,8305	1,4056
XVIII	C ₁₁ H ₂₄ O ₂	202*	0,8285	1,4132
XIX	C ₁₁ H ₂₄ O ₂	158*	0,8192	1,4102
XX	C ₉ H ₂₀ O ₂	146*	0,8570	1,4208

* Температура кипения определена методом Сиволобова.

Гидросилилирование 1,3-диоксациклоалканов проведено в термостатируемом реакторе объемом 5 см³ с устройством для отбора проб и магнитной мешалкой. Галогениды металлов перед экспериментом обез-

воживались прокаливанием. Восстановленный никель получен взаимодействием безводного дихлорида никеля с триэтилсиланом [8].

О глубине превращения исходных соединений и накоплении продуктов реакции судили по данным ГЖХ анализа. Расчет хроматограмм проведен методом внутреннего стандарта. В качестве стандарта использован декан квалификации «ч. д. а.». Хроматографический анализ проведен на хроматографе «Хром-42» (колонка 2,5 м×3 мм с 15% SE-30 и 1,5% СКФТ-50Х на хроматоне, газ-носитель—гелий). Продукты реакции выделены разгонкой при атмосферном давлении и в вакууме. Строение полученных продуктов установлено по их физико-химическим характеристикам (табл. 3) и спектрам ПМР.

ՑԻԿԼԻԿ ԱՑԵՏԱԼՆԵՐԻ ԵՎ ԿԵՏԱԼՆԵՐԻ ՓՈՆԱԶԻԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՏՐԻԷԹԻԼՍԻԼԱՆԻ ՀԵՏ ԼՅՈՒՒՍԻ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԵՎ ՎԵՐԱԿԱՆԳԻՎԱԾ ՆԻԿԵԼԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Բ. Կ. ԶԻԼԱԶԵ, Ի. Ա. ՄԵԼՆԻՏԿԻ, Ի. Վ. ՄԻՐՈՆՈՎ, Ե. Ա. ԿԱՆՏՈՐ, Դ. Լ. ԴԱՆՄԱՆԿՈՒԼՈՎ և Բ. Ա. ԿԱՐԱԽԱՆՈՎ

Ուսումնասիրվել է մի քանի 1,3-օքսացիկլանների փոխազդեցությունը տրիէթիլսիլանի հետ պրոտոնային և ապրոտոնային թթուների ներկայությամբ: Ռեակցիայի հետևանքով ստացվում են հիմնականում ալկօքսի(տրիէթիլսիլօքսի) ալկաններ, իսկ վերականգնված նիկելի ներկայությամբ՝ ացելալային C-O-C կապի ճեղքման արգասիքներ:

INTERACTION OF CYCLIC ACETALS AND KETALS WITH TRIETHYLSILANE IN THE PRESENCE OF LEWIS ACIDS AND REDUCED NICKEL AS CATALYSTS

T. K. KILADZE, I. M. MELNITSKY, I. V. MIRONOV, E. A. KANTOR, D. L. RAKHMANKULOV and R. A. KARAKHANOV

The interaction of 1,3-dioxacyclanes with triethylsilane in the presence of some protic and aprotic acid catalysts has been investigated. As a result of this reaction alkoxy(triethylsiloxy)alkanes are formed.

In the case of reduced nickel only products resulting from C—O—C acetal bond splitting are produced.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. Frainnet, C. Esclamadon, C. r., 254, 1814 (1962).
2. И. В. Миронов, Е. А. Кантор, Э. А. Караханов, Д. Л. Рахманкулов, ЖОХ, 50, 397 (1980).
3. И. В. Миронов, И. А. Мельницкий, И. Н. Сираевъ, Т. К. Киладзе, Е. А. Кантор, Д. Л. Рахманкулов, ЖОХ, 52, 2284 (1982).
4. И. А. Мельницкий, Б. А. Кирилюк, Т. К. Киладзе, Е. А. Кантор, Д. Л. Рахманкулов, ЖОХ, 54, 372 (1984).
5. Н. Е. Глушкова, Н. П. Харитоноов, Е. И. Захарова, в сб. «Кремнийорганические материалы», Изд. «Наука», Л., 1971 стр. 58.
6. И. А. Мельницкий, Б. А. Кирилюк, Т. К. Киладзе, Е. А. Кантор, Д. Л. Рахманкулов, ЖОХ, 53 2144 (1983).
7. F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 69, 2108 (1947).
8. E. Frainnet, W. Matrel-Sigfried, O. Brousse, J. Dedier, J, Organometal. Chem., 85, 297 (1975).