

АЦИЛОКСИСИЛАНЫ

Ю. К. Юрьев и З. В. Белякова

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	809
I. Методы получения ацилоксисиланов	810
1. Тетраацилоксисиланы и ацилокситрихлорсиланы	810
2. Алкил- и арилацилоксисиланы	813
3. Алкилалкоксиацилокси- и алкоксиацилоксисиланы	817
II. Реакции ацилоксисиланов	820
1. Реакции тетраацилоксисиланов	820
2. Реакции ацилокситрихлорсиланов	827
3. Реакции алкил-, алкилалкокси- и алкоксиацилоксисиланов	827

ВВЕДЕНИЕ

В настоящем обзоре под ацилоксисиланами подразумеваются такие мономерные кремнийорганические соединения, в которых с атомом кремния связана хотя бы одна ацилоксигруппа. Известны типы ацилоксисиланов: тетраацилоксисиланы общей формулы $\text{Si}(\text{OCOR})_4$, алкилацилоксисиланы $\text{R}_x\text{Si}(\text{OCOR}')_{4-x}$, алкоксиацилоксисиланы $(\text{RO})_x\text{SiX} \times (\text{OCOR}')_{4-x}$, алкилалкоксиацилоксисиланы $\text{R}_x(\text{RO})_y\text{Si}(\text{OCOR}'')_{4-x-y}$ ацилкситрихлорсиланы Cl_3SiOCOR . Неизвестны такие соединения как аминоацилоксисиланы $(\text{NH}_2)_x\text{Si}(\text{OCOR})_{4-x}$ или (алкилтио)-ацилоксисиланы $(\text{RS})_x\text{Si}(\text{OCOR})_{4-x}$.

Первый представитель ацилоксисиланов — тетраацетоксисилан получен впервые Фридемом и Ладенбургом¹ еще в 1868 г., однако до 1947 г., т. е. за 80 лет, прошедших со дня открытия этого класса соединений, было опубликовано не более 15 работ, касающихся в основном лишь методов получения некоторых ацилоксисиланов. За последующие годы интерес к ацилоксисиланам значительно возрос в связи с тем, что многие из этих соединений нашли широкое практическое применение. Так, тетраацилоксисиланы применяются в фармацевтической промышленности², а полимерные ацилированные продукты их частичного гидролиза — для приготовления материалов, пропитанных двуокисью кремния³.

Алкилацилокси- и алкилалкоксиацилоксисиланы находят большое применение в качестве гидрофобизирующих агентов, т. е. веществ, придающих различным материалам водоотталкивающие свойства⁴⁻¹⁴. Гидрофобные свойства, приобретенные с их помощью, сохраняются дольше, чем те же свойства, придаваемые другими кремнийорганическими соединениями¹⁵. Преимущество ацилоксисиланов по сравнению, например, с хлорсиланами заключается еще и в том, что при их гидролизе не образуется такой корродирующий агент, как соляная кислота, и благодаря этому они применяются для придания гидрофобных свойств шерсти, шелку, хлопку, коже, дереву, бумаге, железу, магнию и другим металлам^{9-12, 16-19}. Ткани, пропитанные алкилацилоксисиланами, устойчивы к стирке⁹. Ацилоксисиланы в широком смысле этого слова применяются также в качестве пластификаторов для лаковых, антикоррозийных и изоляционных покрытий, для изготовления клеевых веществ, смазок и красок, выдерживающих высокую температуру, для изго-

тования генопластов²⁰⁻²⁴. При проведении анализа некоторых легко летучих кремнийорганических соединений, последние переводят в соответствующие ацетоксипроизводные²⁵.

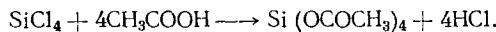
За последние 10—12 лет опубликовано более 100 работ как теоретического, так и прикладного характера, посвященных изучению методов синтеза, свойств и применения ацилоксисилианов.

I. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЦИЛОКСИСИЛАНОВ

1. ТЕТРААЦИЛОКСИСИЛАНЫ И АЦИЛОКСИТРИХЛОРСИЛАНЫ

Наиболее простым, удобным, а потому и наиболее употребительным методом получения тетраацилоксисилианов — смешанных ангидридов ортокремневой и органических кислот — является замещение на ацилоксигруппы атомов хлора в четыреххлористом кремнии — дешевом и доступном продукте промышленного производства.

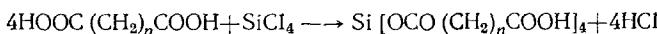
В 1868 г. Фридель и Ладенбург¹, нагревая смесь четыреххлористого кремния с небольшим избытком уксусной кислоты до прекращения выделения хлористого водорода, получили кремнийуксусный ангидрид (тетраацетоксисилиан):



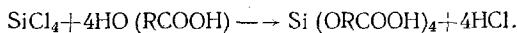
Аналогично был получен и кремниймасляный ангидрид (76,6%)²⁶. В дальнейшем методика получения тетраацилоксисилианов была несколько видоизменена и реакция проводилась в инертном растворителе: в *n*-гептане были получены кремнийуксусный (82%) и кремнийпропионовый (80%) ангидриды³, в эфире — кремнийуксусный ангидрид (30%)²⁷, в бензole — кремниймуравьиный²⁸ и кремнийбензойный (выход количественный)²⁹ ангидриды. Кремнийангидриды моно-, ди- и трихлоруксусной кислот были получены в бензole с выходом 90—99%³⁰.

Добавление к реакционной среде пиридина способствует ускорению реакции и увеличению выходов тетраацилоксисилианов³¹. Таким путем в среде бензола были получены кремнийангидриды следующих кислот: уксусной (96,9%), фенилуксусной (95,7%), бензойной (97,8%); в *n*-гептане были получены кремнийангидриды *n*-гептановой (99,7%), изомасляной (78,2%), изовалериановой (88%) и trimетилуксусной (86,2%) кислот.

Двухосновные предельные органические кислоты реагируют с четыреххлористым кремнием в бензole, образуя тетраацилоксисилианы — кислые кремнийангидриды двухосновных кислот, у которых в каждом из четырех остатков кислоты, связанных с атомом кремния, сохраняются свободные карбоксильные группы³².



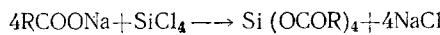
При действии четыреххлористого кремния на органические оксикислоты оксигруппа вступает в реакцию легче, чем карбоксильная и вследствие этого образуются аллокси-, а не ацилоксисилианы^{33, 34}:



Однако при взаимодействии салициловой кислоты с четыреххлористым кремнием был получен полимерный продукт реакции, отвечающий общей формуле $[(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{Si}]_n$, свидетельствующий о том, что в данном случае прореагировали как окси-, так и карбоксильная группы. При соотношении 1 моль четыреххлористого кремния на 4 моля салициловой кислоты получен тот же продукт реакции, но с выходом 50%³⁵.

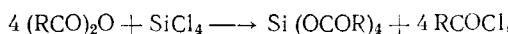
Вместо четыреххлористого может применяться четырехбромистый кремний, при помощи которого были получены кремнийангидриды бензойной и стеариновой кислот³⁶⁻³⁸.

Натриевые соли органических кислот, за исключением соли муравьиной кислоты, реагируют с четыреххлористым кремнием подобно самим кислотам, давая тетраацилоксисиланы³⁹⁻⁴¹:



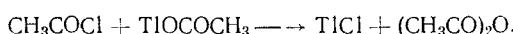
Так, при кипячении смеси реагентов в эфире были получены с выходами 58,8—83,8% кремнийангидриды пропионовой, масляной трихлоруксусной, кротоновой, стеариновой, коричной, гидрокоричной, бензойной, *o*-хлорбензойной, *p*-оксибензойной и *α*-нафтойной кислот. Кремнийуксусный ангидрид получен также взаимодействием четыреххлористого кремния с ацетатом серебра (23%) и свинца²⁷.

Удобен метод синтеза тетраацилоксисиланов, в особенности кристаллических, путем взаимодействия четыреххлористого кремния с избытком ангидрида кислоты. Реакция протекает с выделением тепла; после охлаждения тетраацилоксисилан выкристаллизовывается и может быть отделен фильтрованием и очищен перекристаллизацией из ангидрида кислоты; выходы достигают 84,5%^{1, 42, 43}:



где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$.

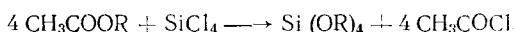
Для ускорения образования тетраацетоксисилана рекомендуется добавлять ацетат таллия, который реагирует с образующимся хлористым ацетилом и выводит его из сферы реакции⁴⁴:



По данным Вольнова⁴⁵, тетраацетоксисилан (наряду с галоидалкилом) может быть получен взаимодействием четыреххлористого кремния с уксусными эфирами низших спиртов вплоть до амилацетата:



Для уксусных эфиров других спиртов, а также фенолов реакция протекает по иным схемам:

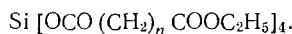


где $\text{R} = i\text{-C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$;

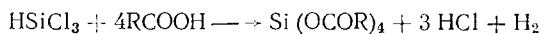


где $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$.

Однако в литературе имеются указания на то, что совершенно чистые, не содержащие следов влаги, сложные эфиры не реагируют с четыреххлористым кремнием. Это отмечали Ладенбург⁴⁶ и Раутер⁴⁷, а также Юрьев, Еляков и Белякова⁴⁸⁻⁵⁰, которые установили, например, что при взаимодействии четыреххлористого кремния с кислыми этиловыми эфирами двухосновных кислот получаются их кремнийангидриды общей формулы:



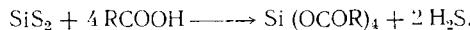
Теоретически интересен, имеющий также большое практическое значение синтез тетраацилоксисиланов из трихлорсилана и органической кислоты, проводимый в каком-нибудь инертном органическом растворителе, например, *n*-гептане³:



В этой реакции на ацилоксигруппу замещаются не только атомы хлора, но и атом водорода трихлорсилана.

Для синтеза тетраацилоксисиланов могут служить не только галоидные производные кремния, но и его сернистые производные^{51, 52}. Так, при дейст-

вии кислот на сернистый кремний были получены кремнийангириды уксусной (25%), монохлоруксусной (11,5%), стеариновой и бензойной кислот:



Кремнийангириды предельных одноосновных органических кислот, содержащих не менее шести атомов углерода, а также таких ароматических кислот, как бензойная и нафтойная могут быть получены при действии этих кислот или их ангидридов на кремнийуксусный ангидрид, т. е. реакцией переацилирования^{2, 36-38}:



Таковы основные методы синтеза тетраацилоксисилианов.

Что касается ацилокситрихлорсиланов, то первый представитель этого класса соединений — ацетокситрихлорсилан был получен впервые Губо и Мундье²⁷ с выходом 20% при действии избытка четыреххлористого кремния на ацетат натрия:



Юрьев, Белякова и Волков⁵³⁻⁵⁶ установили, что ацилокситрихлорсиланы образуются с количественными выходами при действии избытка четыреххлористого кремния на одноосновные органические кислоты как жирного, так и ароматического и гетероциклического рядов:



где 1) R = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, i-C₃H₇, n-C₄H₉, i-C₄H₉, трет.-C₄H₉,

n-C₅H₁₁, n-C₇H₁₅;

2) R = C₆H₅, o-CH₃C₆H₄, p-CH₃C₆H₄,

o-ClC₆H₄, p-ClC₆H₄, o-NO₂C₆H₄, m-NO₂C₆H₄, p-NO₂C₆H₄, α -C₁₀H₇,

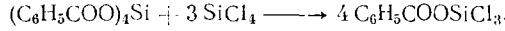
3) R = α -C₄H₉O, α -C₄H₉S

Необходимым условием для получения ацилокситрихлорсиланов является проведение реакции в жидкой фазе: кислота должна быть растворима в четыреххлористом кремнии или смесях его с инертными растворителями — ацетоном, эфиром. Кислоты, не растворимые в четыреххлористом кремнии, при нагревании с ним образуют лишь тетраацилоксисилианы:



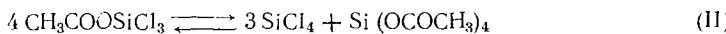
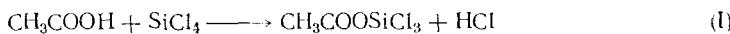
R = p-ClC₆H₄, o-NO₂C₆H₄, p-NO₂C₆H₄.

Ацилокситрихлорсиланы можно получать также при действии избытка четыреххлористого кремния на тетраацилоксисилианы, что было показано на примере получения бензоилокситрихлорсилана (53,5%)⁵³ из тетрабензоилоксисилиана:

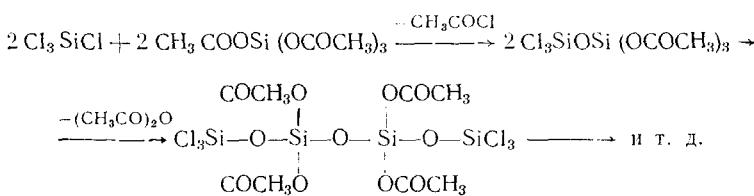


Следует отметить, что Губо и Мундье²⁷ не смогли получить ацетокситрихлорсилан при действии избытка четыреххлористого кремния на уксусную кислоту или кремнийуксусный ангидрид. В первом случае они получили лишь тетраацетоксисилиан и высказали правильное предположение, что образующийся ацетокситрихлорсилан (I) неустойчив и превращается, в результате диспропорционирования в тетраацетоксисилиан и четыреххлористый

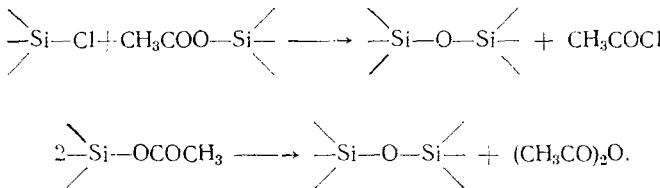
кремний (II), чему способствует хлористый водород:



Во втором случае, кроме исходных соединений, авторы выделили хлористый ацетил и кремнийорганическое соединение, в котором примерное и колеблющееся в различных опытах отношение $\text{Si} : \text{Cl} = 2 : 3$. Исследовать это соединение ближе авторам не удалось, так как при попытке очистить его перегонкой оно разлагалось на хлористый ацетил и уксусный ангидрид. В связи с этим авторы приводят следующую возможную схему превращений.

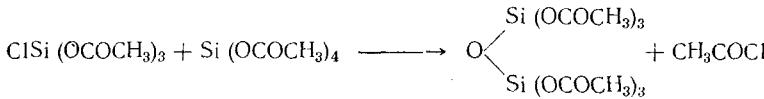
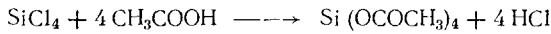
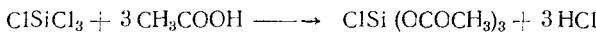


При этом протекают две основные реакции:



В зависимости от избытка четыреххлористого кремния, получают различные продукты реакции.

На возможность подобного типа реакций указывают также Капур, Панде, Мехротра^{5,7}, которые предполагают, что образование хлористого ацетила при реакции четыреххлористого кремния с уксусной кислотой протекает по схеме:



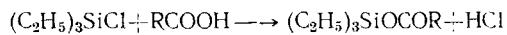
Гексаацетоксидисилоксан в чистом виде выделен не был, но основываясь на данных анализа вещества (на содержание кремния и хлора) авторы полагают, что они имели дело со смесями гексаацетоксидисилоксана с триацетоксихлорсиланом и тетраацетоксисиланом.

2. АЛКИЛ- И АРИЛАЦИЛОКСИСИЛАНЫ

Из группы алкил- и арилацилоксисиланов в литературе более подробно описаны алкилацилоксисиланы, причем в большинстве работ, посвященных последним, речь идет об алкилацетоксисиланах.

Алкилацилоксисиланы, подобно тетраацилоксисиланам, чаще всего получаются замещением на ацилоксигруппу атома хлора в соответствующих алкилгалоидсиланах. Это осуществляется взаимодействием алкилгалоидсиланов с кислотами, их солями или ангидридами. Так, при

кипячении в течение 40—85 часов одноосновных органических кислот с избытком триэтилхлорсилана были получены триэтилацилоксисиланы с выходом 26—52%⁵⁸:



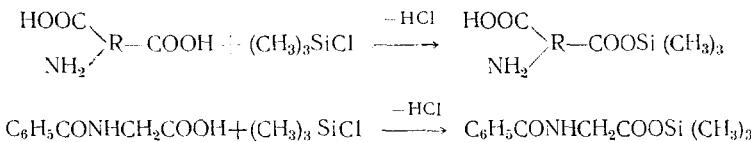
где $R = C_3H_7, i\text{-}C_4H_9, C_6H_{13}$.

Двухосновные органические кислоты реагируют с триалкилхлорсиланами в тех же условиях по следующей схеме⁵⁸:



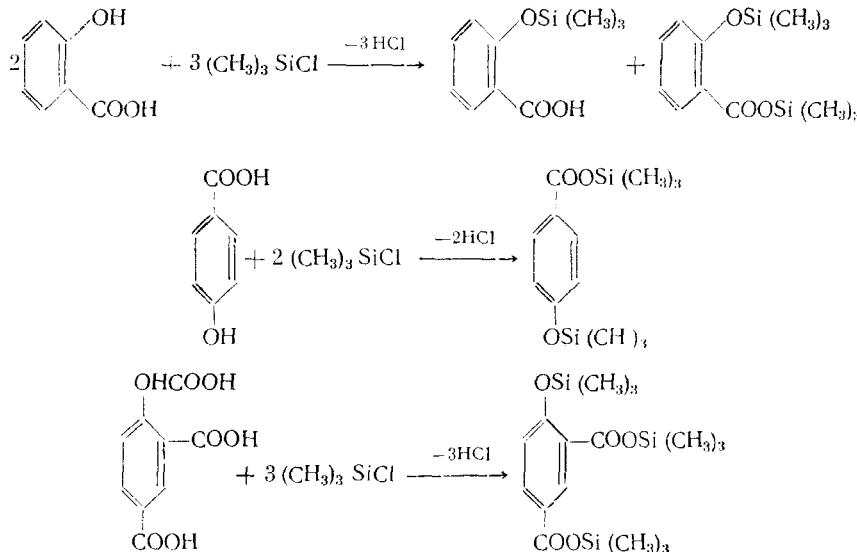
где $R = C_2H_5, n = 2, 4, 7; R = CH_3, n = 4, 7$.

Одноосновные аминокислоты не реагируют с триметилхлорсиланом, в то время, как двухосновные аминокислоты, а также бензоилированные одноосновные аминокислоты реагируют с триметилхлорсиланом, давая соответствующие ацилоксисиланы⁵⁹:



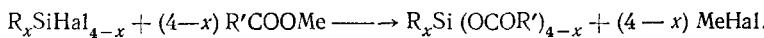
Для ускорения реакции между алкилгалоидсиланами и органическими кислотами, а также для увеличения выхода алкилацилоксисиланов рекомендуется проводить синтез в бензole в присутствии пиридина⁶⁰ или в пиридине (выход 65—76%)⁶¹; по патентным данным те же результаты достигаются в присутствии солей и ангидридов органических кислот^{4, 62, 63}.

Ароматические оксикислоты: салициловая, *p*-оксибензойная и 1-оксизифталевая⁶⁴ реагируют с триметилхлорсиланом как по гидроксильной, так и карбоксильной группе; реакция проводилась в пиридине при комнатной температуре:



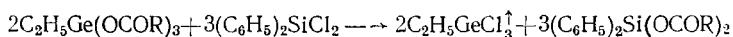
Замещение галоида на ацилоксигруппу в алкилгалоидсиланах значительно более удобно проводить при действии солей органических кислот, — обычно

солей натрия^{5,6,65-69}, калия^{58,70-72} или серебра⁷³⁻⁷⁷:

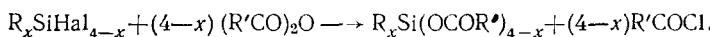


Синтез осуществляется кипячением алкилгалоидсилана с избытком соли соответствующей кислоты* в отсутствие растворителя или в присутствии инертных растворителей (бензол⁷⁵, толуол⁵⁸, лигроин⁷¹, петролейный эфир^{67,68}). Выходы составляют 40—93 %. С низшими алкилгалоидсиланами эта реакция протекает очень энергично. Алкилгалоидсиланы с длинной цепью атомов углерода (более восьми) реагируют в растворителе (эфире, толуоле) при 60—120° в течение 10—20 часов¹⁵. Иногда целесообразно несколько видоизменять методику синтеза: так, например, выход диметилдиацетоксисилана был увеличен с 50⁶⁵ до 76 %, когда получение его велось путем циркуляции паров диметилдихлорсилана над ацетатом натрия⁶⁹.

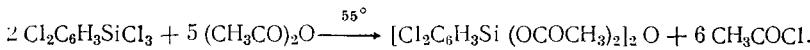
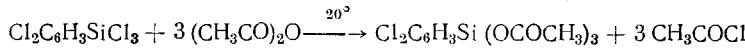
Следует отметить также интересный факт получения дифенилдиацилоксисиланов из дифенилдихлорсилана и алкилацилоксипроизводных германия⁷⁵:



Алкилацилоксисиланы, в том числе и с ненасыщенными углеводородными радикалами, могут быть получены также действием ангидридов кислот на алкилгалоидсиланы:



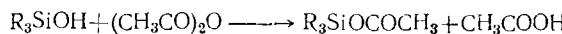
Таким путем были получены почти исключительно алкилацетоксисиланы. Чаще всего реакция завершается после продолжительной выдержки (12—96 часов) реакционной смеси при комнатной температуре^{69,72,78-83}, иногда требуется кипячение^{7,84,85} или добавка катализатора — триэтаноламина⁸⁶⁻⁸⁸. Выходы составляют 70—98 %. Следует добавить, что к нагреванию рекомендуется прибегать только в случае крайней необходимости, поскольку нагревание, по-видимому, способствует вторичным процессам, связанным с образованием силоксанов. Так, например, взаимодействие дихлорфенилтрихлорсилана с уксусным ангидридом приводит при комнатной температуре¹ к дихлорфенилтриацетоксисилану, тогда как при 55° — к ди-(дихлорфенил)тетраацетоксидисилоксану⁸³:



Триалкилацетоксисиланы могут быть получены и путем ацилирования соответствующих триалкилсиланолов уксусной кислотой (выход до 80 %)⁸⁹, уксусным ангидридом^{90,91} или хлористым ацетилом^{78,92}:



где R=C₆H₅



где R=C₂H₅, C₆H₅

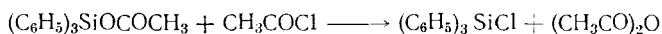


где R=C₆H₅

Если в реакцию с трифенилсиланолом вводится хлористый ацетил в большем количестве, чем это требуется по уравнению реакции, то обра-

* Иногда берут избыток алкилгалоидсилана⁶⁹.

зуется трифенилхлорсилан, что является результатом вторичного процесса, протекающего между возникающим трифенилацетоксисиланом и хлористым ацетилом⁷⁸:

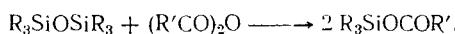


Справедливость этого заключения была подтверждена получением трифенилхлорсилана из трифенилацетоксисилана и хлористого ацетила. Причина неудачных попыток получения триалкилацилосиланов взаимодействием соответствующих силанолов и хлорангидридов кислот⁹³ заключается, по-видимому, в том, что авторы применяли избыточное количество хлорангидрида. В связи с этим следует отметить, что высказанное Киппингом и Ллойдом⁹² мнение о невозможности реакции между уксусным ангидридом и трифенилсиланолом даже в присутствии хлористого цинка, очевидно, ошибочно.

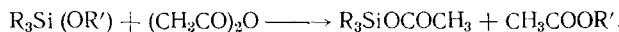
В реакцию с хлористым ацетилом вместо самих силанолов можно вводить их натриевые производные⁷⁸:



Гексаалкилдисилоксаны (но не гексафенилдисилоксаны) расщепляются под действием ангидридов одноосновных органических кислот при кипячении в присутствии хлористого цинка, образуя триалкилацилосиланы с выходом 90%:



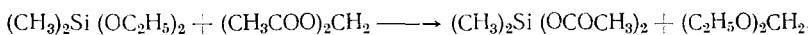
Ангидриды двухосновных кислот — янтарной, малеиновой — в этих условиях в реакцию не вступают⁹⁴. Триалкилаллоксисиланы реагируют с уксусным ангидридом в присутствии катализатора (серной кислоты⁷⁸) или в его отсутствие^{95,96}, давая триалкилацетоксисиланы:



При реакции триалкилаллоксисиланов с хлористым бензоилом получаются триалкилхлорсиланы⁹⁶:



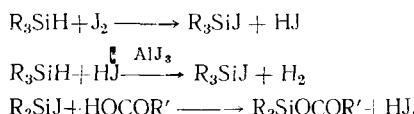
Замена этоксигруппы на ацетоксигруппу происходит также при взаимодействии диметилдиэтоксисилана с диацетоксиметаном в присутствии серной кислоты; при этом образуется диметилдиацетоксисилан и этилаль⁹⁷:



Реакция триалкилсиланов с органическими кислотами, приводящая к получению триалкилацилосиланов, была впервые предложена и подробно исследована Долговым, Харитоновым и Воронковым⁹⁸:

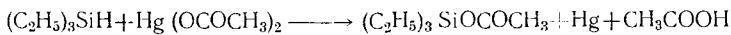


Оказалось, что эта реакция катализируется серной кислотой, йодистым водородом, йодом, но лучше всего смесью алюминия с йодом; с повышением константы диссоциации кислоты скорость реакции увеличивается. Муравьинная кислота реагирует с триэтилсиланом аномально: получается гексаэтилдисилоксан, хотя реакция и сопровождается выделением водорода. Авторы приводят следующую схему механизма реакции триалкилсиланов с органическими кислотами:

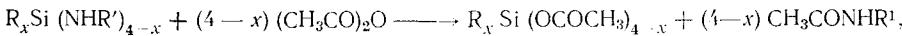


Выходы триалкилацилосиланов составляют 81—87%.

Алкилсиланы, реагируя с ацетатом ртути^{98,99} или серебра⁷⁷, также образуют алкилацетоксисиланы. Так, при взаимодействии триэтилсилана с ацетатом ртути был получен триэтилацетоксисилан с выходом 72,5—91%:

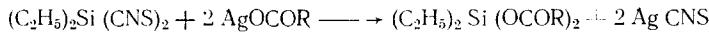


Алкилацетоксисиланы получаются также действием уксусного ангидрида на алкиламиносиланы⁷¹:



где $R' = H, Alk$.

Изучая превращения различных кремнийорганических соединений, Андерсон и Фишер⁷⁷ нашли, что такие производные алкилсиланов, как сульфиды, цианиды, изоцианаты, изотиоцианаты — могут вступать в обменную реакцию с серебряными солями органических кислот, давая алкилацилоксисиланы.

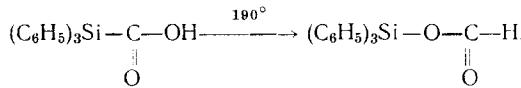


где $R = CH_3, CF_3$.

Для получения алкилацилоксисиланов, у которых ацилоксигруппа является остатком мало летучей кислоты, целесообразно иногда прибегать к перенацилированию алкилацилоксисиланов, образованных более летучими кислотами. Методика проведения такого синтеза заключается в нагревании алкилацилоксисиланов с органическими кислотами при постепенной отгонке более летучей кислоты^{76,77,100}:



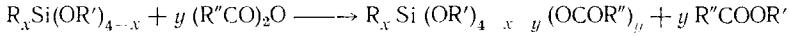
Наконец, очень интересен с теоретической точки зрения метод получения трифенилформилоксисилана (выход 40—55%) путем термической перегруппировки (при 190°) трифенилсиланкарбоновой кислоты⁶⁰:



Побочными продуктами этой реакции являются гексафенилдисилоксан (57%), муравьиная кислота и окись углерода.

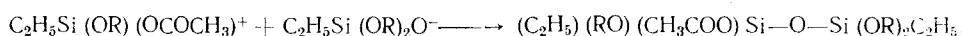
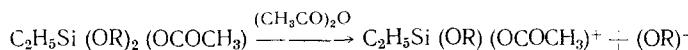
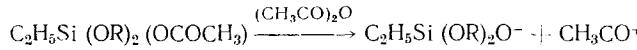
3. АЛКИЛАЛКОКСИАЦИЛОКСИ- И АЛКОКСИАЦИЛОКСИСИЛАНЫ

Алкилаллоксиацисиланы и аллоксиацисиланы получаются с выходом 14—34% при нагревании алкилаллоксисиланов и, соответственно, аллоксисиланов с ангидридами кислот^{101,102}:



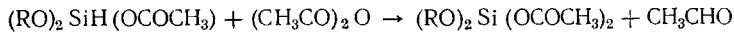
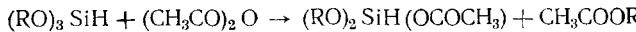
где $x = 0,1,2$; $y = 1,2,3$.

Низкие выходы аллокси- и алкилаллоксиацисиланов объясняются тем, что эти продукты реакции способны различно диссоциировать в среде ангидрида, вследствие чего может возникнуть побочная реакция, приводящая к образованию полиоргансилоксанов¹⁰¹, например:

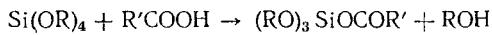


При взаимодействии алкилалкоксисиланов или алкоксисиланов со фталевым ангидридом эта реакция образования полисилоксанов может стать основной¹⁰³.

При взаимодействии триалкоксисилана с уксусным ангидридом¹⁰⁴ вначале замещается на ацилоксигруппу одна алкоксигруппа и получается диалкоксиацилоксисилан; при более продолжительном нагревании и избытке уксусного ангидрида реакция идет дальше и в результате замещения атома водорода получается диалкоксидацетоксисилан.



Следует заметить, что относительно действия органических кислот на алкоксисиланы в литературе имеются противоречивые сведения. По данным некоторых авторов^{105, 106}, при этом получаются алкоксиацилоксисиланы и соответствующие спирты:

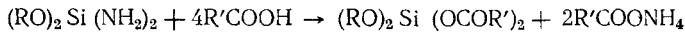


Другие авторы^{20, 107} утверждают, что в результате реакции получаются сложные эфиры и кремневая кислота:

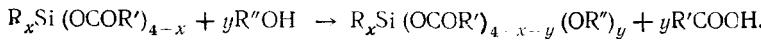


По-видимому, такое различие в результатах, достигнутых разными авторами, обусловлено различием в условиях проведения реакции.

Алкоксиацилоксисиланы могут быть получены также при действии органических кислот на алкоксиаминосилены¹⁰⁸:



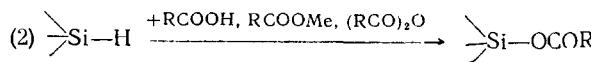
Для синтеза алкоксиацилокси- и алкилалкоксиацилоксисиланов применяется и такой своеобразный метод, как замещение алкоксильной группой ацилоксигруппы в ацилоксисиланах, содержащих не менее двух ацилоксигрупп. Реакция ацилоксисиланов с первичными и вторичными спиртами сопровождается разогреванием, причем выделяющуюся при реакции кислоту следует отгонять при возможно более низкой температуре^{69, 70, 81, 109, 110}. Третичные спирты реагируют только при нагревании до 100—140°^{69, 110}:

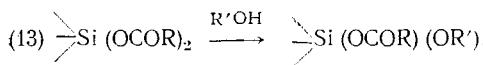
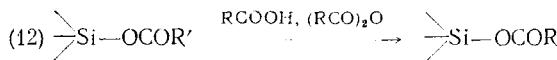
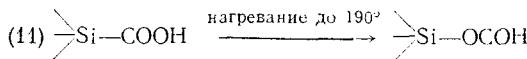
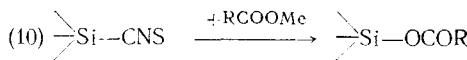
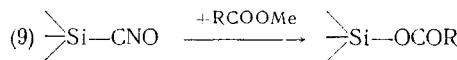
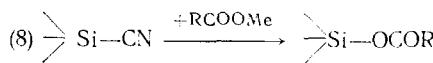
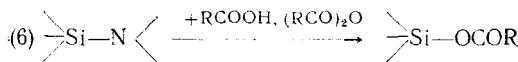
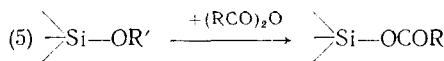
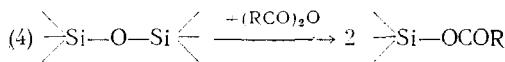
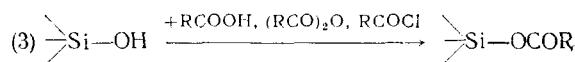


* * *

*

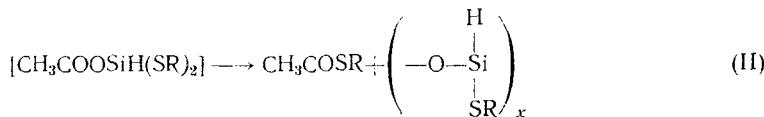
Все приведенные выше методы синтеза ацилоксисиланов (за исключением последнего) сводятся к замещению на ацилоксигруппу различных атомов или атомных групп, связанных с атомом кремния и могут быть представлены следующими общими схемами:





Наиболее удобны методы синтеза тетраацилокси- и алкилацилоксисилианов, основанные на взаимодействии галоидсиланов с кислотами, их солями или ангидридами. Однако эти методы не пригодны для синтеза алкооксисилианов, алкилалкооксисилианов; для их получения чаще применяются такие методы, как действие ангидридов кислот на алкооксисилианы или действие спиртов на ацилоксисилианы.

Необходимо остановиться еще на (алкилтио)-ацилоксисилианах. Промежуточное образование этих соединений (до сих пор не выделенных в индивидуальном состоянии) предполагается при реакции три(алкилтио)-силанов с уксусным ангидридом, приводящей к тиоэфирям (I)



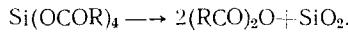
Авторы работы — Волынский, Тикельман и Пост¹¹¹ предполагают, что

в качестве второго продукта реакции (I) образуется неустойчивый ди-(алкилтио)-ацетоксисилан, который разлагается далее по схеме (II), образуя тиоэфир и кремнийорганический полимер.

II. РЕАКЦИЯ АЦИЛОКСИСИЛНОВ

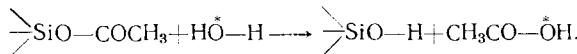
1. РЕАКЦИИ ТЕТРААЦИЛОКСИСИЛНОВ

Тетраацилоксисиланы представляют собой жидкые (кремнийангидриды пропионовой³⁹ и масляной⁴¹ кислот), аморфные (кремнийураевинный ангидрид²⁸) или кристаллические (кремнийангидриды уксусной^{1, 42}, бензойной^{40, 51}, трихлоруксусной, стеариновой, нафтойной и других кислот⁴¹) вещества. Они растворимы в инертных органических растворителях — бензоле, ацетоне, эфире и очень гигроскопичны. При нагревании разлагаются на ангидриды кислот и двуокись кремния:

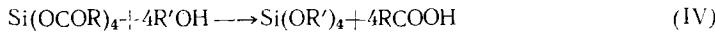
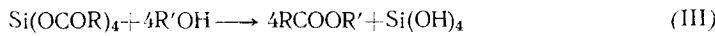


Так, например, кремнийуксусный ангидрид¹ разлагается при нагревании до 160—170°, однако при нагревании в вакууме он перегоняется без заметного разложения при 148° (5—6 мм). Кремнийангидрид моноклоруксусной кислоты⁵¹ разлагается уже при 50—60° (6 мм рт. ст), а кремнийураевинный ангидрид даже не удается выделить в чистом состоянии, так как он всегда содержит примесь двуокиси кремния. На этой реакции термического разложения кремнийангидридов органических кислот основан метод получения ангидридов уксусной (выход 75—96%)¹¹², пропионовой¹¹³ и масляной (выход 76,6%²⁶) кислот.

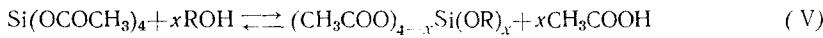
Гидролиз кремнийангидридов предельных одноосновных кислот протекает мгновенно; несколько медленнее реагирует с водой кремнийбензойный ангидрид⁴⁰. По исследованиям Хаскина^{114, 115} гидролиз кремнийангидрида уксусной кислоты при действии воды с меченым кислородом протекает преимущественно по схеме, указывающей на устойчивость $\text{Si} \equiv \text{O}$ -связи:



Тетраацилоксисиланы энергично реагируют со спиртами, причем различными авторами предлагались две несходные схемы реакции. По данным Фриделя и Ладенбурга¹, взаимодействие кремнийангидридов органических кислот со спиртами приводит к сложным эфирам и кремневой кислоте (III), тогда как по мнению Малатеста⁵¹ реакция сопровождается выделением органических кислот с образованием тетрааллоксисиланов (IV):



В последнее время эта реакция была детально исследована Долговым, Давыдовой и Воронковым¹¹⁰. Оказалось, что тетраацетоксисилан уже на холода экзотермически реагирует с первичными и вторичными спиртами, образуя — в зависимости от соотношения реагентов — тетрааллоксисиланы или алкооксиацетоксисиланы:

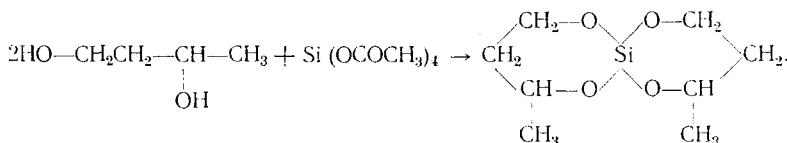


где $x = 1—4$.

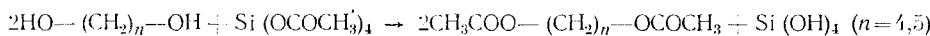
Следует отметить, что указанные соединения гладко получаются лишь в случае, если реакция проводится при молярных соотношениях реагентов и образующаяся уксусная кислота удаляется отгонкой в вакууме. Если отгонку уксусной кислоты производить при обычном

давлении или нагревать предварительно реакционную смесь, то выход аллоксипроизводных резко падает и образуются алкилацетаты и гель кремнийполимера. Этим экспериментальным данным авторы дают следующее объяснение: возможно, что при температуре выше 80—90° реакция (V) становится обратимой и ацетоксисилан ацетилирует спирт, образуя его ацетат; сложный эфир образуется за счет реакции этерификации спирта уксусной кислотой причем $(\text{CH}_3\text{COO})_{2-x}\text{Si}(\text{OR})_x$ играет роль водоотнимающего средства. К этому необходимо добавить, что третичные спирты реагируют гораздо труднее первичных и вторичных: реакция с третичными спиртами идет только при нагревании до 100—140° и, например, заместитель больше трех ацетоксигрупп на трет.-бутоксигруппу не удается.

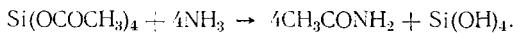
При взаимодействии тетраацетоксисилана с 1,3-бутандиолом с хорошим выходом получается спироциклический эфир ортокремневой кислоты: 4,8-диметил-1,5,7,11-тетраокса-6-силаспиро-(5,5)-ундекан¹¹⁶:



В противоположность этому реакция тетраацетоксисилана с 1,4-бутандиолом и 1,5-пентандиолом привела лишь к образованию ацетатов последних¹¹⁶:



С сухим аммиаком тетраацетоксисилан реагирует с образованием ацетамида и кремневой кислоты^{1,117}:



Юрьев, Белякова и сотрудники показали, что ацилирование этил-, диэтил- и дигидроламина кремнийангидридами предельных одноосновных органических кислот может служить удобным методом получения N-алкил- и N,N-диалкиламидов кислот (выходы 60—90%)^{54,117,118}:



1) R' = H, R'' = C₂H₅; R = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, n-C₄H₉, i-C₄H₉, n-C₅H₁₁;

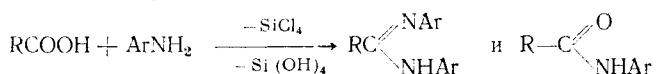
2) R' = R'' = C₂H₅; R = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, n-C₄H₉, i-C₄H₉, n-C₅H₁₁;

3) R' = R'' = C₄H₉; R = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, n-C₅H₁₁.

N,N-диэтиламиды ароматических кислот — бензойной, o-и p-толуиловых получаются с меньшими выходами (24—63%). Понижение ацилирующей способности кремнийангидридов ароматических кислот обусловлено большей силой этих кислот¹¹⁷. При взаимодействии кремнийангидридов уксусной и бензойной кислот с анилином и метиланилином были получены соответствующие анилиды^{51,118}. Однако при реакции кремнийангидрида монохлоруксусной кислоты с анилином было выделено лишь молекулярное соединение состава ClCH₂COOH · C₆H₅NH₂⁵¹.

Ариламиды различных одноосновных кислот (в том числе окси- и аминокислот) были получены при взаимодействии соответствующих

кислот с четыреххлористым кремнием и ариламинаами. Промежуточными продуктами этого синтеза, по-видимому, являются ацилоксисилианы; в случае 2,3-оксинафтойной кислоты даже было выделено желтое полимерное вещество состава $[(\text{OCOC}_{10}\text{H}_6\text{O})_2\text{Si}]_x$. Если реакция проводится в избытке четыреххлористого кремния, то получаются диариламидины (50—79%), причем часто наряду с ариламидами^{119, 120}:

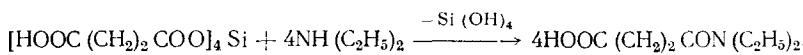


При ацилировании фенил- и ацетилгидразина кремнийянгидридами одновалентных органических кислот получаются соответствующие фенил- и ацетилгидразиды кислот (выходы 61—85%)^{54, 117}:

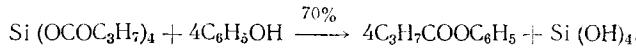


где $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$, CH_3CO .

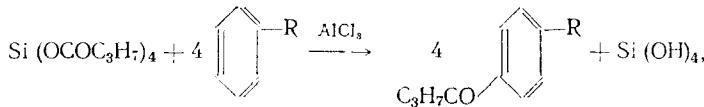
Следует отметить, что при ацилировании диэтиламина кремний янтарным ангидридом Юрьев и Белякова получили лишь моно- N,N -диэтиламид янтарной кислоты. Этим убедительно подтверждалась правильность формулы строения кремнийянгидридов двухосновных кислот, имеющих свободные карбоксильные группы в каждом из четырех остатков кислоты, связанных с атомом кремния³²:



Кремнийянгидриды, как и ангидриды органических кислот, оказались способными к ацилированию фенолов, а также и бензольного ядра по реакции Фриделя—Крафтса. Так, в 1947 г. Петров и Иткина¹²¹ использовали кремний масляный ангидрид в качестве ацилирующего средства для получения фенилового эфира масляной кислоты:



Эти же авторы впервые ввели тетрабутилоксисилиан в конденсацию с бензолом, а также с толуолом в присутствии хлористого алюминия и получили пропилфенилкетон (с незначительным выходом) и, соответственно, пропил-*p*-толилкетон (выход 37%):

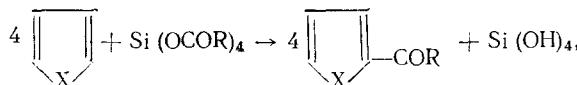


где $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$.

Несколько позднее Петров и Лагучева²⁹ провели аналогичные конденсации других тетраацилоксисилианов с бензолом, толуолом, хлорбензолом и получили таким путем следующие кетоны: бензофенон (58%), смесь фенил-*o*- и фенил-*p*-толилкетонов (86%), метил-*p*-толилкетон (62,7%), метил-*p*-хлорфенилкетон (45,4%) и ацетофенон (47%). Для ацилирования фенола и толуола применялся также кремниймуравьиный ангидрид²⁸: выход фенилового эфира муравьиной кислоты достигал 46%; выход же *p*-толуилового альдегида был очень мал и основную массу продукта реакции составляли кристаллические вещества, являющиеся результатом дальнейших превращений *p*-толуилового альдегида. По данным Петрова и Лагучевой²⁹, тетраацилоксисилиан, выделенный в чистом виде из растворителя, в котором он получался, обладает меньшей ацилирующей активностью по сравнению с тем же тетраацилокси-

силаном, непосредственно вводимым в реакцию в том же растворителе, в котором он был получен. Однако позднее в работе других авторов была показана ошибочность такого заключения.

В 1952 г. Юрьев, Еляков и сотрудники изучали ацилирование тетраацилоксисиланами пятичленных гетероциклических соединений — фурана, тиофена ¹²²⁻¹²⁴ и селенофена ^{125, 126}. При ацилировании кремнийангиридами предельных одноосновных кислот в присутствии безводного хлорного олова в бензоле были получены метил-2-фурилкетон (выход 7%), а также кетоны ряда тиофена (выходы 53—96%) и, соответственно, селенофена (выходы 62—82%):



где $\text{X} = \text{O}$; $\text{R} = \text{CH}_3$.

$\text{X} = \text{S}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9$, втор.- C_4H_9 ,

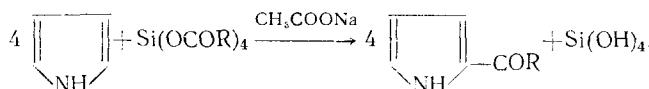
трет.- $\text{C}_4\text{H}_9, n\text{-C}_5\text{H}_{11}, n\text{-C}_7\text{H}_{15}, n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}, n\text{-C}_{17}\text{H}_{35}$,

$\text{C}_5\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_{10}\text{H}_{11}$

$\text{X} = \text{Se}$; $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, втор.- $\text{C}_4\text{H}_9, n\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$.

С увеличением степени разветвления цепи атомов углерода выходы 2-тиенилкетонов снижаются. Специфической особенностью ацилирования тетраацилоксисиланами является необходимость применения эквимолярных и даже больших количеств катализатора (как при ацилировании хлорангидридами), тогда как при ацилировании ангидридами кислот применяются катализитически малые количества его. Детальное изучение реакции ацилирования тиофена и бензола кремнийуксусным ангидридом в присутствии различных конденсирующих агентов ¹²⁷ позволило установить: при ацилировании тиофена кремнийуксусным ангидридом в присутствии четыреххлористого титана при молярном соотношении катализатор:уксусная кислота = 0,4 : 1 выход ацетотиенона при 60° составил 37%, а при соотношении 0,83 : 1 достиг 93,5%*; кремнийуксусный ангидрид, ацилирующий тиофен в присутствии безводных $\text{BeCl}_2, \text{ZnCl}_2, \text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}, \text{TiCl}_4$, не ацилирует в тех же условиях бензол; ацилирующим агентом является сам кремнийангидрид; по своей активности в ацилировании ароматического ядра тетраацилоксисиланы занимают последнее место в ряду: хлорангидрид > ангидрид > кремнийангидрид; ацилирование тиофена кремнийуксусным ангидридом, полученным в бензоле и не выделявшимся из него, а также выделенным в чистом виде протекает с одинаковыми результатами в одинаковых условиях в среде бензола в присутствии хлорного олова как катализатора.

Ацилирования ядра пиррола Юрьев и Еляков достигли нагреванием пиррола с кремнийангидридом предельной одноосновной кислоты (после удаления растворителя в вакууме) при 180° в присутствии безводного ацетата натрия; кетоны ряда пиррола получались с выходами 34—56% ¹²⁸:



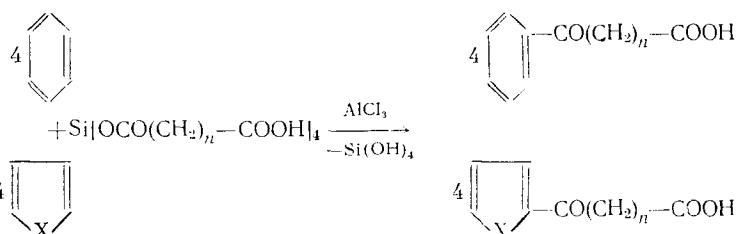
При ацилировании индола в присутствии хлорного олова выход 3-ацетоиндола не превышал 21%, считая на вошедший в реакцию индол ¹²⁸.

* В этой работе количество катализатора и выход кетонов рассчитывался на кислоту, взятую для получения тетраацилоксисилана.

Непредельные одноосновные органические кислоты (винилуксусная, аллилуксусная, Δ^3 -циклогексенкарбоновая), реагируя с четыреххлористым кремнием, также образуют соответствующие тетраацилоксисилианы. Последние при конденсации с бензолом (в присутствии хлористого алюминия), тиофеном и селенофеном (в присутствии хлорного олова) дают соответствующие непредельные кетоны, хотя и с невысокими выходами (20—30%) вследствие сильного осмоляния. При ацилировании ими бензола реакция усложняется также алкилированием бензола образующимся непредельным кетоном¹²⁹.

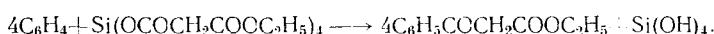
Кремнийангидриды двухосновных предельных органических кислот получаются взаимодействием четыреххлористого кремния с двухосновными кислотами в бензоле, и, как указывалось выше, имеют свободные карбоксильные группы в каждом из четырех остатков кислоты, связанных с атомом кремния. Поэтому, как показали Юрьев, Еляков и Белякова, ацилирование ими бензола в присутствии хлористого алюминия приводит к ω -бензоилалкановым кислотам (выход 51—96%)⁴⁸; при ацилировании тиофена в нитробензоле в присутствии хлористого алюминия получаются ω -(теноил-2)-алкановые кислоты (выход 33—77%). Ни в том, ни в другом случае примеси дикетона обнаружено не было. В бензоле в присутствии хлорного олова кремнийангидриды двухосновных кислот не ацилируют тиофен¹³⁰.

Ацилирование селенофена кремнийянтарным ангидридом удалось осуществить при -30° в смеси нитробензола и сероуглерода в присутствии хлористого алюминия, но β -(селеноил-2)-пропионовая кислота была получена лишь с выходом 7%⁴⁹.

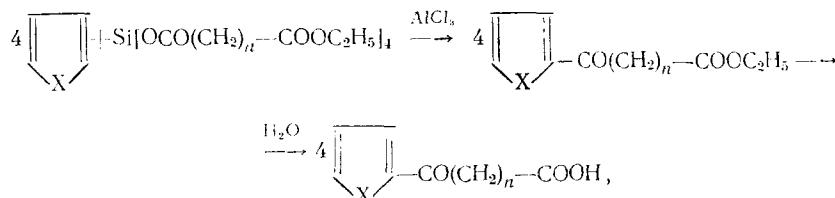


где $\text{X} = \text{S, Se}$.

Эти же авторы показали, что кремнийангидриды кислых этиловых эфиров двухосновных кислот ацилируют бензол (в присутствии хлористого алюминия), а также тиофен и селенофен (в присутствии хлорного олова). Так, при ацилировании бензола кремнийангидридом кислого этилового эфира малоновой кислоты был получен бензоилуксусноэтиловый эфир (33%)⁴⁸:



При ацилировании тиофена и селенофена кремнийангидридами кислых этиловых эфиров двухосновных кислот и последующем гидролизе образовавшихся эфиров кетонокислот были получены δ -(теноил-2)-валерьяновая кислота (66%) и ω -(селеноил-2)-алкановые кислоты (20—42%)⁴⁹.

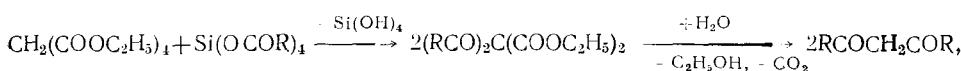


где $\text{X} = \text{S, Se}$.

Юрьев, Белякова и Волков установили, что кремнийангидриды α -галоидзамещенных предельных органических кислот обладают меньшей ацилирующей способностью, чем кремнийангидриды тех же незамещенных кислот и потому ацилирование ими возможно лишь в присутствии таких сильных конденсирующих агентов как хлористый алюминий. На примере ацилирования бензола кремнийангидридами уксусной, моно-, ди- и трихлоруксусной кислот было показано: чем больше сила кислоты, образующей кремнийангидрид, тем ниже его ацилирующая способность. Ацилирование бензола кремний- β -бромпропионовым ангидридом в зависимости от условий приводит, либо к β -бромпропиофенону (выход 70%), либо к смеси β -окси- и β -фенилпропиофенонов³⁰. Кремнийангидриды β -хлорпропионовой и γ -хлормасляной кислот проявляют в значительной степени и, соответственно, исключительно алкилирующие свойства¹³¹.

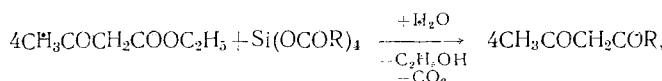
Метод ацилирования тетраацилоксисиланами бензола и в особенности пятичленных гетероциклических соединений имеет ряд преимуществ перед методами ацилирования их хлорангидридами и ангидридами кислот: тетраацилоксисиланы могут применяться в том же растворителе, в котором они получались и потому они значительно доступнее хлорангидридов и ангидридов кислот, в особенности разветвленных и имеющих большой молекулярный вес. Следует отметить также, что несколько меньшая реакционная способность тетраацилоксисиланов оказалась очень ценной для ацилирования гетероциклических соединений с ярко выраженной ароматической природой: ацилирование селенофена кремнийангидридами одноосновных кислот и моноэтиловых эфиров двухосновных кислот является наиболее удобным методом получения кетонов и кетонокислот ряда селенофена. Применив кремнийуксусный ангидрид для ацилирования ферроцена, Несмейнов и Перевалова с сотрудниками¹³² получили моноацетильное производное последнего, тогда как ацилирование хлористым ацетилом приводило к диацетильному производному ферроцена.

Юрьев и Белякова показали, что кремнийангидриды органических кислот можно с успехом применять вместо ангидридов кислот для ацилирования соединений с подвижным атомом водорода таких, как малоновый и ацетоуксусный эфиры. Ацилирование ими малонового эфира^{54, 133, 134} в присутствии окиси магния и ацетата меди при 165—170° приводит к симметричным β -дикетонам типа RCOCH_2COR . Выходы составляют 34—37%:



где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9, i\text{-C}_4\text{H}_9, n\text{-C}_5\text{H}_{11}$.

При ацилировании ацетоуксусного эфира в тех же условиях и последующем кетонном расщеплении получаются несимметричные β -дикетоны типа $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COR}$ (выходы 34,5—77%)^{54, 133, 134}:



где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9, i\text{-C}_4\text{H}_9$.

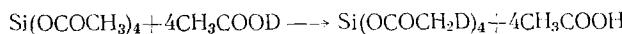
Весьма интересна установленная Юрьевым и Еляковым¹³⁵ способность кремнийангидридов предельных одноосновных кислот к ацилированию ацетилена в присутствии хлористого алюминия. Реакция, по-видимому, протекает через промежуточную стадию присоединения к

тройной связи с образованием эфира ортокремневой кислоты и алкил- β -оксивинилкетона, который далее расщепляется, давая алкил- β -хлорвинилкетон:



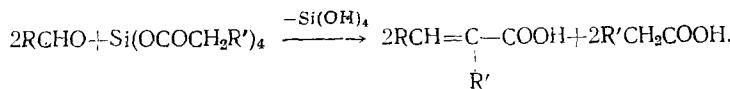
где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_5\text{H}_{11}$.

Важным свойством тетраацилоксисиланов является подвижность атомов водорода в их α -метиленовой группе. Хаскин¹³⁶ исследовал возможность замены атомов водорода в кремнийуксусном ангидриде на дейтерий и установил, что в присутствии ацетата натрия такой обмен проходит на 92% за 25 часов.



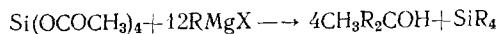
Благодаря такой подвижности атомов водорода α -метиленовых групп конденсация кремнийуксусного ангидрида с бензальдегидом по реакции Перкина в присутствии ацетата натрия идет (хотя и медленнее изотопного обмена) уже при 100°, т. е. при температуре, которая недостаточно высока для конденсации с бензальдегидом ацетата свинца и уксусного ангидрида^{114, 136}.

Реакция конденсации тетраацилоксисиланов с ароматическими альдегидами, фурфуролом и тиофен-2-альдегидом в присутствии соответствующей соли органической кислоты или поташа была детально изучена Юрьевым, Еляковым и Высокосовым. Таким путем были получены коричная кислота (74,5%)¹³⁷, ее гомологи (22—69,5%)¹³⁸ и производные (36—89,5)¹³⁹, а также фурил-2-акриловая кислота и ее гомологи (26—70,5%) и тиенил-2-акриловая кислота (80%)¹⁴⁰:



Что касается реакции тетраацилоксисиланов с магнийорганическими соединениями, то до последнего времени она не была изучена и лишь в 1953—1954 гг. Ланнинг описал реакцию между кремнийпропионовым ангидридом и бромистым этилмагнием³⁹, а также между кремнийбензойным ангидридом и бромистым фенилмагнием⁴⁰. По данным этого автора, реакция привела к триэтилкарбинолу и, соответственно трифенилкарбинолу, а наряду с ними к неидентифицированному кремнийсодержащему соединению. В 1958 г. Ланнинг и Мур⁴¹ сообщили, что из продукта реакции тетраацилоксисиланов с бромистым этилмагнием они выделили третичные спирты (56—59%) и фракцию этилсилоксанов общей формулы $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}]_x$, где $x=3,4$. Если реакция проводилась с 0,8 необходимого количества реагента Гриньяра, то наряду с третичными спиртами (42—45%) можно было выделить и кетоны (26—29%).

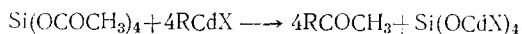
Юрьев и Белякова показали, что основными продуктами реакции между кремнийуксусным ангидридом и алкилмагнийгалоидами (при более длительном кипячении реакционной смеси) являются третичные спирты (58—68,5%) и тетраалкилсиланы (51—72%), наряду с которыми получаются также вышеупомянутые фракции, по-видимому, силоксаны¹⁴¹:



где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_5\text{H}_{11}$.

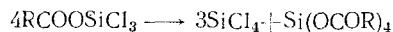
Взаимодействие кремнийуксусного ангидрида с кадмийорганическими соединениями приводит к получению кетонов (20—46%)¹⁴¹. Реакция

протекает, по-видимому, по следующей схеме:



2. РЕАКЦИИ АЦИЛОКСИТРИХЛОРСИЛАНОВ

Ацилокситрихлорсиланы — бесцветные, подвижные, очень гигроскопические, сильно дымящие на воздухе жидкости. Они относительно легко диспропорционируют (симметризуются) в четыреххлористый кремний и тетраацилоксисилан:



Некоторые ацилокситрихлорсиланы (образованные *o*-хлор- и *o*-нитробензойными кислотами) диспропорционируют полностью в течение 1 часа, другие (образованные *p*-толуиловой и бензойной кислотами) — в течение месяца. Все ацилокситрихлорсиланы диспропорционируют при перегонке, одни частично, другие нацело. Тенденция к диспропорционированию ацилокситрихлорсиланов, образованных жирными кислотами, уменьшается с увеличением длины цепи атомов углерода органического радикала, а также с увеличением степени разветвления этой цепи. Тенденция к диспропорционированию ацилокситрихлорсиланов увеличивается с возрастанием силы органической кислоты, образующей ацилокситрихлорсилан. Диспропорционированию способствуют также пониженное давление, повышенная температура, небольшая примесь исходной кислоты^{53, 54, 56}.

Ацилокситрихлорсиланы являются активными ацилирующими агентами для ацилирования ароматических соединений (бензола, тиофена)¹⁴². Выходы кетонов при ацилировании бензола ацилокситрихлорсиланами значительно выше, чем при ацилировании тетраацилоксисиланами. Отметим, что выходы замещенных бензофенонов (70—88 %) не уступают выходам этих веществ, получаемых ацилированием бензола хлорангидридами замещенных бензойных кислот. При ацилировании тиофена ацилокситрихлорсиланами в присутствии хлорного олова выходы соответствующих кетонов, как и в случае тетраацилоксисиланов, составляют 60—95 %^{55, 142}.

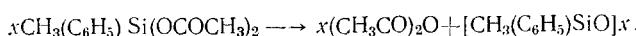
Ацилоксигруппа в ацилокситрихлорсиланах обладает высокой реакционной способностью: при действии 1 моля безводного этилового спирта при -30° ацилоксигруппа легче замещается на алcoxигруппу, чем атомы хлора, и кислота получается с выходами 66—72 %; возможно, из-за каталитического влияния хлористого водорода, появляющегося в результате частичной замены атома хлора алcoxигруппой. При взаимодействии ацилокситрихлорсиланов с кислотами могут быть получены смешанные ангидриды, образованные кремневой кислотой и двумя различными органическими кислотами^{55, 56}:



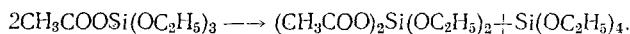
В реакции с магнийорганическими соединениями ацилокситрихлорсиланы ведут себя подобно тетраацилоксисиланам, образуя третичные спирты (74—89 %) и тетраалкилсиланы (53—72 %)^{55, 56}.

3. РЕАКЦИИ АЛКИЛ-, АЛКИЛАЛКОКСИ- И АЛКОКСИАЦИЛОКСИСИЛАНОВ

Алкилацилоксисиланы представляют собой твердые или жидкые вещества с приятным эфирным запахом⁷³, неустойчивые при нагревании. Так, метилфенилдиацетоксисилан разлагается при нагревании до 200° на уксусный ангидрид и полиметилфенилсилоксаны⁸²:



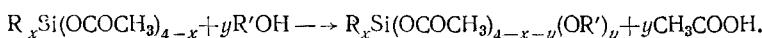
Разложение трифенилацетоксисилана происходит при перегонке в вакууме (3 мм рт. ст.)⁷⁵, однако трифенилформилоксисилан устойчив к нагреванию до 180°⁶⁰. Для несимметричных алкилацилокси- и аллоксиацилоксисиланов, как и для всех кремнийорганических соединений, характерна их способность к диспропорционированию при нагревании с образованием симметрично построенных молекул¹⁰¹, например:



Гидролиз алкилацилоксисиланов протекает с различной степенью легкости. Наиболее легко гидролизуются алкилтриацетоксисиланы^{7, 80, 82}. Почти так же легко гидролизуются и диалкилдиацилоксисиланы^{7, 79, 88}. Продуктами гидролиза тех и других в основном являются полисилоксаны. Что касается триалкилацилоксисиланов, то за исключением тех, которые получались из двухосновных кислот⁵⁸, они гидролизуются водой гораздо труднее^{58, 90, 98}.

Согласно данным Ларсона, гидролиз алкилаллоксиацилоксисиланов протекает гораздо быстрее в гомогенной среде, а также в присутствии аммиака, соды, едкого кали¹⁴³.

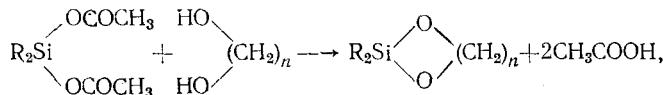
Андреанов и сотрудники, а также Долгов и сотрудники установили, что при взаимодействии алкилацетоксисиланов со спиртами ацетоксигруппа замещается на аллоксигруппу и выделяется уксусная кислота^{69, 72, 81, 109}:



Третичные спирты реагируют труднее, чем первичные и вторичные⁶⁹.

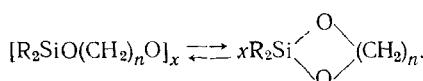
На примере реакции алкилацетоксисиланов с глицидным спиртом Андреановым и Дубровиной было показано, что с уменьшением числа ацетатных групп в алкилацетоксисиланах загружается замещение их на остаток глицидного спирта и, например, в триметилацетоксисилане такое замещение вовсе не происходит⁷².

Давыдова, Воронков и Долгов установили, что при взаимодействии диалкилдиацилоксисиланов с β-, γ-, δ- и ε-гликолями образуются циклические эфиры диалкилсилиандиолов, содержащие 6-, 7-, 8- и 9-членные циклы (выходы 50—70%):



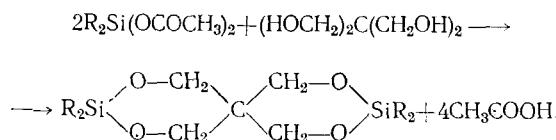
где $n=3-6$.

Реакция осуществляется путем смешения реагентов и последующей отгонки в вакууме образующейся уксусной кислоты. Если отгонка кислоты производится при атмосферном давлении, то основным продуктом реакции оказывается ацетат гликоля. Остаток после отгонки в вакууме представляет собою полимер и лишь дальнейшая термическая деполимеризация (путем перегонки в вакууме), сопровождающаяся перегруппировкой связей Si—O—C, приводит к образованию ожидаемого циклического эфира. Реакция деполимеризации обратима и при хранении циклические эфиры снова полимеризуются:

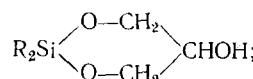


Попытки получить пятичленные циклические эфиры реакцией диметилдиацилоксисилана с этилен- и пропиленгликолями в обоих случаях приводили к образованию индивидуальных димерных соединений, содержащих 1, 3, 6, 8-тетраокса-2, 7-дисилациклогекановый цикл^{116, 144}.

Давыдова, Воронков и Долгов показали также, что диалкилдиацетоксисиланы гладко реагируют с пентаэритритом с образованием спироциклических эфиров диалкилсиландиолов по схеме:

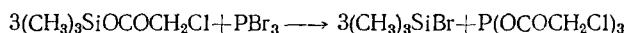
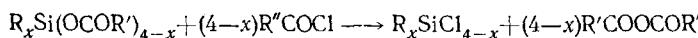


Реакция диалкилдиацетоксисиланов с глицерином не привела к образованию производных типа



при $R = C_2H_5$ получено соединение, отвечающее формуле $C_{18}H_{40}O_6Si_3$; при $R = CH_3$ получено вещество, отвечающее составу $C_7H_{18}O_5Si$, содержащее две гидроксильные группы и одну ацетоксигруппу; одна из гидроксильных групп связана с атомом кремния^{116, 145}.

Как уже отмечалось выше, на реакции алкилацилоксисиланов с кислотами^{76, 77, 100} основан предложенный Андерсоном метод синтеза алкилацилоксисиланов, образованных мало летучими кислотами. Андерсон⁷⁵ и Андрианов с сотрудниками¹⁴⁶ показали, что с хлорангидридами кислот, а также с трехбромистым фосфором⁷⁵ алкилацилоксисиланы дают алкилгалоидсиланы:



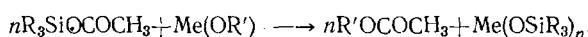
Взаимодействие алкилацилоксисиланов с реагентом Гриньара изучено только на одном примере. При действии триметилацетоксисилана на хлористый бутилмагний был получен метилдибутилкарбинол; другой продукт реакции, содержащий кремний, не был выделен⁶¹.

Хенглейн и Шмульдер⁹⁷ и Андрианов с сотрудниками¹⁴⁶ установили, что диацилоксисиланы реагируют с ди- и триалкооксисиланами^{97, 146}, фенилтрихлорсиланом¹⁴⁶, а также с эфирами борной кислоты¹⁴⁷, давая полиорганосилоксаны и, соответственно, полиорганоборсилоксаны.

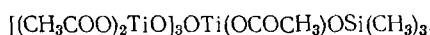
При изучении обменных реакций алкилацилоксисиланов с солями и окисью серебра Андерсон установил, что ацилоксисиланы не реагируют с йодидом, бромидом, хлоридом, сульфидом, изоцианатом и изотиоцианатом серебра, плохо реагируют с цианидом, лучше — с фторидом, окисью и, наконец, с серебряными солями органических кислот⁷⁷.

При нагревании алкилацилоксисиланов с хлоридами цинка и алюминия получаются соответствующие алкилхлорсиланы^{148, 149}.

По данным Бредли и Томаса¹⁵⁰ взаимодействие триалкилацетоксисиланов с алкооксипроизводными титана, циркония, тантала может служить методом синтеза триалкилсилоксипроизводных этих металлов.



Однако Андриановым и Ганиной¹⁵¹ установлено, что при взаимодействии триметилацетоксисилана с тетрабутооксититаном аналогичная реакция не идет, а получается смесь октаацетоксициклотетратитаноксана $[TiO(OCOCH_3)_2]_4$ и гептаацетокситриметилсилоксициклотетратитаноксана:



Следовательно, основным направлением реакции является замена бутоксигрупп на ацетоксигруппы. При действии trimетилацетоксисилана на четыреххлористый титан также происходит замена атомов хлора на ацетоксигруппы с образованием полимеров циклического строения. Реакция с образованием соединений, содержащих группировку связей Si—O—Ti происходит с трудом.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Friedel, A. Ladenburg, Lieb. Ann., **145**, 174 (1868).
2. Ам. пат. 2017000; С. А., **29**, 8241 (1935).
3. Ам. пат. 2566347 (1951); С. А., **46**, 4560 (1952).
4. Австр. пат. 177143 (1953); С., **1954**, 4038.
5. Англ. пат. 611425 (1948); С. А., **43**, 3441 (1949).
6. Англ. пат. 640834 (1950); С. А., **45**, 8029 (1951).
7. Англ. пат. 622985 (1949); С. А., **44**, 2288 (1950).
8. Б. А. Киселев, З. А. Зиновьева, Я. Д. Аврасин, П. В. Давыдов, Труды Конференции «Химия и практическое применение кремнеорганических соединений». Вып. 4, стр. 37. Ленинград, 1958 г.
9. П. А. Симигин, там же, стр. 50.
10. Н. В. Калугин, М. Г. Воронков, там же, стр. 54.
11. Е. К. Маминов, там же, стр. 66.
12. Н. А. Афончиков, Г. В. Колобова, П. А. Михайлов, М. Г. Воронков, там же, стр. 74.
13. А. Я. Королев, Л. М. Виноградова, там же, стр. 84.
14. И. М. Рубинчик, там же, стр. 99.
15. Ам. пат. 2405988 (1946); С. А., **41**, 477 (1947).
16. Франц. пат. 967704 (1950); С. А., **46**, 6434 (1952).
17. Ам. пат. 2562955 (1951); С. А., **46**, 264 (1952).
18. Ам. пат. 2608495 (1952); С. А., **47**, 1412 (1953).
19. Ам. пат. 2623832 (1952); С. А., **47**, 11804 (1953).
20. Ам. пат. 2490691 (1949); С. А., **44**, 3302 (1950).
21. Ам. пат. 2584340 (1952); С. А., **46**, 4852 (1952).
22. Ам. пат. 2634285 (1953); С. А., **47**, 6698 (1953).
23. М. Б. Фромберг, К. А. Андранинов, К. И. Забырина, см. ⁸, стр. 31.
24. М. Я. Бородин, З. И. Казакова, А. П. Королева, В. А. Попов, там же, стр. 46.
25. А. П. Крещков, С. В. Сявцилло, В. Т. Шемятенкова, Зав. лаб., **12**, 1425 (1956).
26. К. Д. Петров, П. А. Мошкин, И. П. Лосев, Хим. пром., **6**, 22 (1945).
27. J. Goubeau, R. Mundiel, Z. allg. anorg. Chem., **272**, 313 (1953).
28. К. Д. Петров, ЖОХ, **17**, 1099 (1947).
29. К. Д. Петров, Е. С. Лагучева, ЖОХ, **18**, 1151 (1948).
30. Ю. К. Юрьев, З. В. Белякова, В. П. Волков, ЖОХ, **28**, 2372 (1958).
31. J. Acton, W. Cleggard, Research, **8**, № 11, 55 (1955).
32. Ю. К. Юрьев, З. В. Белякова, Г. Б. Еляков, ЖОХ, **28**, 2766 (1958).
33. Ам. пат. 1918338; С. А., **27**, 4879 (1933).
34. А. П. Крещков, ЖОХ, **17**, 81 (1947).
35. R. Schwarz, W. Kuchen, Ber., **82**, 624 (1952).
36. Франц. пат. 751571 (1933); С. А., **28**, 1057 (1934).
37. Англ. пат. 402973 (1933); С. А., **28**, 2730 (1934).
38. Герм. пат. 597326 (1934); С. А., **28**, 5080 (1934).
39. F. Lanning, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1956 (1953).
40. F. Lanning, J. Org. Chem., **19**, 1171 (1954).
41. F. Lanning, M. Mooge, J. Org. Chem., **23**, 288 (1958).
42. J. Balthis, Inorganic Synthesis, **4**, 45, (1953).
43. В. В. Удовенко, Ю. Я. Фиалков, ЖОХ, **27**, 905 (1957).
44. H. Schmidt, C. Blohm, G. Jander, Angew. chem., **A.59**, 233 (1947).
45. Ю. Н. Вольнов, ЖОХ, **9**, 2267 (1939).
46. A. Ladenburg, Ber., **3**, 305 (1870).
47. G. Rauter, Lieb. Ann., **270**, 235 (1892).
48. Ю. К. Юрьев, Г. Б. Еляков, З. В. Белякова, ЖОХ, **24**, 1568 (1954).
49. Ю. К. Юрьев, Г. Б. Еляков, З. В. Белякова, ЖОХ, **26**, 2353 (1956).
50. Г. Б. Еляков, Канд. диссертация, МГУ, хим. фак., кафедра органической химии, 1955 г, стр. 44—48.
51. L. Malatesta, Gazz. chim. ital., **78**, 753 (1948).
52. Итал. пат. 436808 (1948); С. А., **44**, 4489 (1950).
53. Ю. К. Юрьев, З. В. Белякова, ЖОХ, **28**, 1755 (1958).
54. З. В. Белякова, Ю. К. Юрьев, Г. Б. Еляков, Труды конференции «Химия и

- практическое применение кремнеорганических соединений», Ленинград 1958 г., вып. 1, стр. 197.
55. З. В. Белякова. Кандид. диссертация, МГУ, хим. факультет, кафедра орган. химии, 1958 г., стр. 89, 162.
56. Ю. К. Юрьев, З. В. Белякова, В. П. Волков. ЖОХ, **29**, 1463, 3652 (1959).
57. R. Karoog, K. Rande, R. Mehgotra. J. Ind. Chem. Soc., **35**, 157 (1958).
58. Д. Н. Андреев, Л. Л. Шуковская. Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 135.
59. F. Henglein, W. Knoch. Macromol. Chem., **28**, 10 (1958).
60. A. Brook. J. Am. Chem. Soc., **77**, 4827 (1955).
61. M. Etienne. C. r., **235**, 967 (1952).
62. Ам. пат. 2537073 (1951); С. А., **45**, 3410 (1951).
63. Пат. ФРГ 870554 (1953); С., **1953**, 4767; С. А., **52**, 16200 (1958).
64. Ch. Burkhardt. J. Org. Chem., **22**, 592 (1957).
65. H. Schuylten, J. Weaver, J. Reid. J. Am. Chem. Soc., **69**, 2110 (1947).
66. Франц. пат. 950583 (1949); С. А., **45**, 5713 (1951).
67. Д. Н. Андреев, Г. И. Заворотнова. Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 707.
68. Д. Н. Андреев, Б. Н. Долгов, Э. В. Кухарская. Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 528.
69. Б. Н. Долгов, В. П. Давыдова, М. Г. Воронков. ЖОХ, **27**, 1593 (1957).
70. К. А. Андрианов, Л. И. Макарова. Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 702.
71. E. Larsson. Trans. Chalmers. Univ. Technol., **115**, 9 (1951); С. А., **47**, 10469 (1953).
72. К. А. Андрианов, В. Г. Дубровина. ДАН, **108**, 83 (1956).
73. С. Раре. Вег., **14**, 1872 (1881).
74. С. Раре. Lieb. Ann., **222**, 355 (1883).
75. H. Anderson. J. Am. Chem. Soc., **74**, 2371 (1952).
76. H. Anderson, G. Stanislow. J. Org. Chem., **18**, 1716 (1953).
77. H. Anderson, H. Fischer. там же, **19**, 1296 (1954).
78. Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, Ф. Ф. Мачус. ДАН, **87**, 233 (1952).
79. K. Frisch, R. Goodwin, R. Scott. J. Am. Chem. Soc., **74**, 4584 (1952).
80. К. А. Андрианов, А. А. Жданов. Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 1033.
81. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, А. А. Богданова. ДАН, **94**, 697 (1954).
82. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, С. А. Павлов. ДАН, **102**, 85 (1955).
83. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Е. Ф. Моргунова. ЖОХ, **27**, 156 (1957).
84. Франц. пат. 1003073 (1952); С., **1954**, 418.
85. Герм. пат., 909153; С., **1954**, 7526.
86. K. Frisch, R. Young. J. Am. Chem. Soc., **74**, 4853 (1952).
87. K. Frisch, M. Wolf. J. Org. Chem., **18**, 657 (1953).
88. Ам. пат. 2678938 (1954); С. А., **49**, 4713 (1955).
89. W. Nebergall, O. Johnson. J. Am. Chem. Soc., **71**, 4022 (1949).
90. A. Ladenburg. Ber., **5**, 319 (1872).
91. A. Ladenburg. Ber., **40**, 2274 (1907).
92. F. Kipping, L. Lloyd. J. Chem. Soc., **79**, 449 (1901).
93. G. Martin, F. Kipping. там же, **95**, 302 (1909).
94. J. Valade. C. r., **246**, 952 (1958).
95. A. Ladenburg. Lieb. Ann., **164**, 300 (1872).
96. R. Sauer, W. Patnode. J. Am. Chem. Soc., **67**, 1548 (1945).
97. F. Henglein, P. Schmulder. Makromol. Chem., **13**, 53 (1954); С. А., **49**, 5880 (1955).
98. Б. Н. Долгов, Н. П. Харитонов, М. Г. Воронков. ЖОХ, **24**, 861 (1954).
99. Н. Н. Anderson. J. Am. Chem. Soc., **80**, 5083 (1958).
100. Б. Н. Долгов, Э. В. Кухарская, Д. Н. Андреев. Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 968.
101. H. Post. Ch. Hofrichter. J. Org. Chem., **5**, 443 (1940).
102. F. Bove, H. Post. там же, **17**, 1386 (1952).
103. A. Dearing, E. Reid. J. Am. Chem. Soc., **50**, 3058 (1928).
104. A. Reilly, H. Post. J. Org. Chem., **16**, 387 (1951).
105. C. Friedel, J. Crafts. Lieb. Ann., **127**, 28 (1863).
106. Ам. пат. 2397287 (1946); С. А., **40**, 3936 (1946).
107. G. Simrell, G. Ham, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5573 (1956).
108. C. Miner, L. Bryan, R. Holysz, G. Pedlow. Ind. Eng. Chem., **39**, 1368 (1947).
109. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, А. А. Богданова. ЖОХ, **27**, 2073 (1957).
110. Б. Н. Долгов, В. П. Давыдова, М. Г. Воронков. ЖОХ, **27**, 921 (1957).
111. L. Wolinski, H. Tieckelmann, H. Post. J. Org. Chem., **16**, 1134 (1951).
112. R. Montonpa. J. Am. Chem. Soc., **49**, 2114 (1927).
113. Герм. пат. 394730 (1921); С., **1924**, II, 1133.
114. И. Г. Хаскин. ДАН, **85**, 129 (1952).
115. И. Г. Хаскин. Сборник статей по общей химии, 1953, II, Стр. 1534.
116. В. П. Давыдова, М. Г. Воронков, Б. Н. Долгов. Труды конференции «Химия и практическое применение кремнеорганических соединений», Ленинград. 1958 г., вып. 1, стр. 204.

117. Ю. К. Юрьев, З. Б. Белякова, П. В. Костецкий, А. И. Прокофьев, ЖОХ, **29**, 2594 (1959).
118. Ю. К. Юрьев, З. В. Белякова, ЖОХ, **28**, 3 (1958).
119. А. В. Кирсанов, Е. С. Левченко, Г. С. Третьякова, Укр. хим. ж., **19**, 504, 622 (1953).
120. А. В. Кирсанов, Е. С. Левченко, Ж. М. Иванова, там же, **21**, 499 (1955).
121. К. Д. Петров, М. И. Иткина, ЖОХ, **17**, 220 (1947).
122. Ю. К. Юрьев, Г. Б. Еляков, ДАН, **86**, 337 (1952).
123. Ю. К. Юрьев, Г. Б. Еляков, Н. С. Зефиров, А. Н. Высокосов, ЖОХ, **26**, 3341 (1956).
124. Ю. К. Юрьев, Г. Б. Еляков, З. В. Белякова, Вестник МГУ, серия физ. хим., (1956), № 1, 201.
125. Ю. К. Юрьев, Г. Б. Еляков, ДАН, **102**, 763 (1955).
126. Ю. К. Юрьев, Н. К. Садовая, ЖОХ, **26**, 930 (1956).
127. Ю. К. Юрьев, З. В. Белякова, Н. С. Зефиров, ЖОХ, **27**, 3264 (1957).
128. Ю. К. Юрьев, Г. Б. Еляков, ЖОХ, **26**, 2350 (1956).
129. Ю. К. Юрьев, Г. Б. Еляков, И. М. Мильштейн, ЖОХ, **26**, 3194 (1956).
130. Ю. К. Юрьев, Г. Б. Еляков, З. В. Белякова, ДАН, **102**, 113 (1955).
131. См.⁵⁵, стр. 58, 118.
132. А. Н. Несмиянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, О. А. Несмиянова, ДАН, **97**, 459 (1954).
133. См.⁵⁵, стр. 74, 136.
134. Ю. К. Юрьев, З. В. Белякова, ЖОХ, **29**, 1458 (1959).
135. Ю. К. Юрьев, Г. Б. Еляков, ЖОХ, **27**, 176 (1957).
136. И. Г. Хаскин, Сборник статей по общей химии, **1953**, II, 1530.
137. Ю. К. Юрьев, Г. Б. Еляков, А. Н. Высокосов, ЖОХ, **26**, 926 (1956).
138. Ю. К. Юрьев, Г. Б. Еляков, А. Н. Высокосов, ЖОХ, **28**, 1302 (1958).
139. Ю. К. Юрьев, А. Н. Высокосов, С. Н. Годовикова, ЖОХ, **28**, 2168 (1958).
140. Ю. К. Юрьев, Г. Б. Еляков, А. Н. Высокосов, ЖОХ, **28**, 1554 (1958).
141. Ю. К. Юрьев, З. В. Белякова, ЖОХ, **29**, 2960 (1959).
142. Ю. К. Юрьев, З. В. Белякова, В. П. Волков, ЖОХ, **29**, 3873 (1959).
143. E. Larsson, Sv. kem. Tid., **62**, 4 (1950).
144. М. Г. Воронков, В. П. Давыдова, Б. Н. Долгов, Изв. АН СССР. ОХН., **1958**, 698.
145. В. П. Давыдова, М. Г. Воронков, ЖОХ, **28**, 1879 (1958).
146. К. А. Андрианов, Н. Н. Соколов, Е. Н. Хрусталева, ЖОХ, **26**, 1102 (1956).
147. К. А. Андрианов, Л. М. Волкова, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 303.
148. Японск. пат. 3861 (57); С. А., **52**, 8182 (1958).
149. J. Valade, C. r., **246**, 952 (1958).
150. D. C. Bradley, I. M. Thomas, Chem. and Ind., **1958**, 1231.
151. К. А. Андрианов, Т. Н. Ганина, ЖОХ, **29**, 605 (1959).

Химический факультет
МГУ им. М. В. Ломоносова