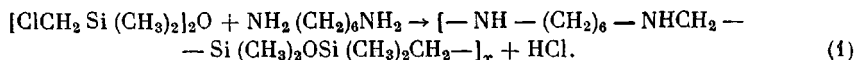


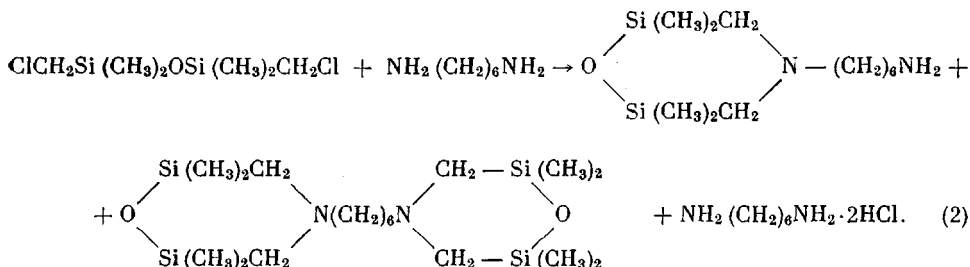
О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ *бис*-(ХЛОРМЕТИЛ)-  
ТЕТРАМЕТИЛДИСИЛОКСАНА С ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНОМ

К. А. Андрианов, Л. М. Волкова

Ранее было показано [1—6], что хлор в метильной группе у кремния легко реагирует с аминогруппой с заменой галоида на аминогруппу. Эта реакция легко протекает даже при комнатной температуре. Ввиду большой реакционной способности галоида в метильной группе у кремния представляло интерес исследовать возможность использования этой реакции для получения кремнийорганических полимеров с цепями молекул  $[-Si(CH_3)_2-CH_2-NH-(CH_2)_6-NH-CH_2-Si(CH_3)_2O]_x$ . В данной работе была изучена реакция поликонденсации *бис*-(хлорметил)тетраметилдисилоксана с гексаметилендиамином. Опыты показали, что эта реакция начинается при незначительном подогревании и протекает с большим тепловым эффектом — температура самопроизвольно повышается до 200°. В процессе реакции выделяется солянокислая соль гексаметилендиамина. Однако мы не наблюдали значительного роста вязкости продуктов поликонденсации, которого следовало бы ожидать, если бы реакция поликонденсации протекала по схеме:



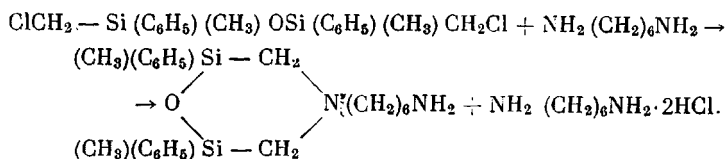
При проведении реакции в эквимолекулярных количествах получили 60% продуктов, перегоняющихся в вакууме до 170°/1 мм, и неперегоняющиеся вещества в количестве 25%. Исследование продуктов реакции показало, что процесс поликонденсации *бис*-(хлорметил)тетраметилдисилоксана с гексаметилендиамином протекает более сложно, чем указано в уравнении (1). Выделенные продукты реакции представляют собой циклические соединения, образовавшиеся по реакции



Изменение соотношения реагирующих компонентов до 1 : 2 привело к увеличению выхода (до 80—90%) перегоняющихся до 250°/1 мм продуктов реакции. При изучении продуктов реакции, кроме указанных в уравнении (2), были выделены более сложные соединения.

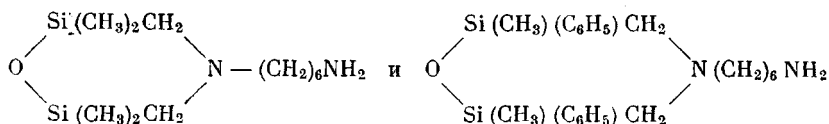
Опыты показывают, что при поликонденсации *бис*-(хлорметил)тетраметилдисилоксана с гексаметилендиамином образуются в основном цикли-

ческие продукты; никаких линейных высокомолекулярных полимеров выделить не удалось. Попытки устранить реакцию циклизации при помощи замены метильного радикала на фенильный не привели к желаемому результату. При взаимодействии *бис*-(хлорметилфенилметил)дисилоксана с гексаметилендиамином были выделены циклические продукты с выходом 37,7%, образовавшиеся по реакции



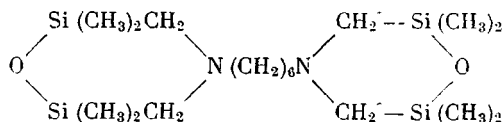
Вязкий кубовый остаток из-за высокой температуры кипения перегнать не удалось.

Строение циклических соединений было установлено на основании аналитических данных, результатов определения молекулярных весов, а также методом инфракрасной спектроскопии<sup>1</sup>. При исследовании ИК-спектров



были обнаружены полосы поглощения в области 1600 и 3300  $\text{см}^{-1}$ , которые являются характерными для  $\text{NH}_2$ -группы, и полоса поглощения в области 1080  $\text{см}^{-1}$ , характерная для  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ -связи.

В ИК-спектре соединения

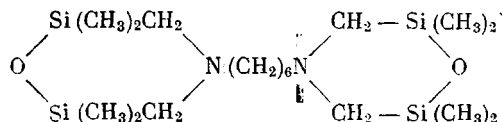


отсутствуют полосы поглощения в области 1600 и 3300  $\text{см}^{-1}$ , и остается полоса поглощения в области 1080  $\text{см}^{-1}$ , характерная для  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ -связи.

ИК-спектры полученных циклических соединений представлены на рис. 1, а, б и в.

Циклические соединения были превращены в полимеры при помощи реакции каталитической полимеризации.

Полимеризация циклического соединения



(при 140° в присутствии 1%  $\text{KOH}$ ) сопровождалась значительным ростом вязкости (рис. 2), однако рано наступает равновесие реакции и получаемый полимер представляет собой высоковязкий при комнатной температуре продукт.

Свойства полученных соединений представлены в таблице.

<sup>1</sup> Инфракрасные спектры были сняты Н. О. Чумаевским.

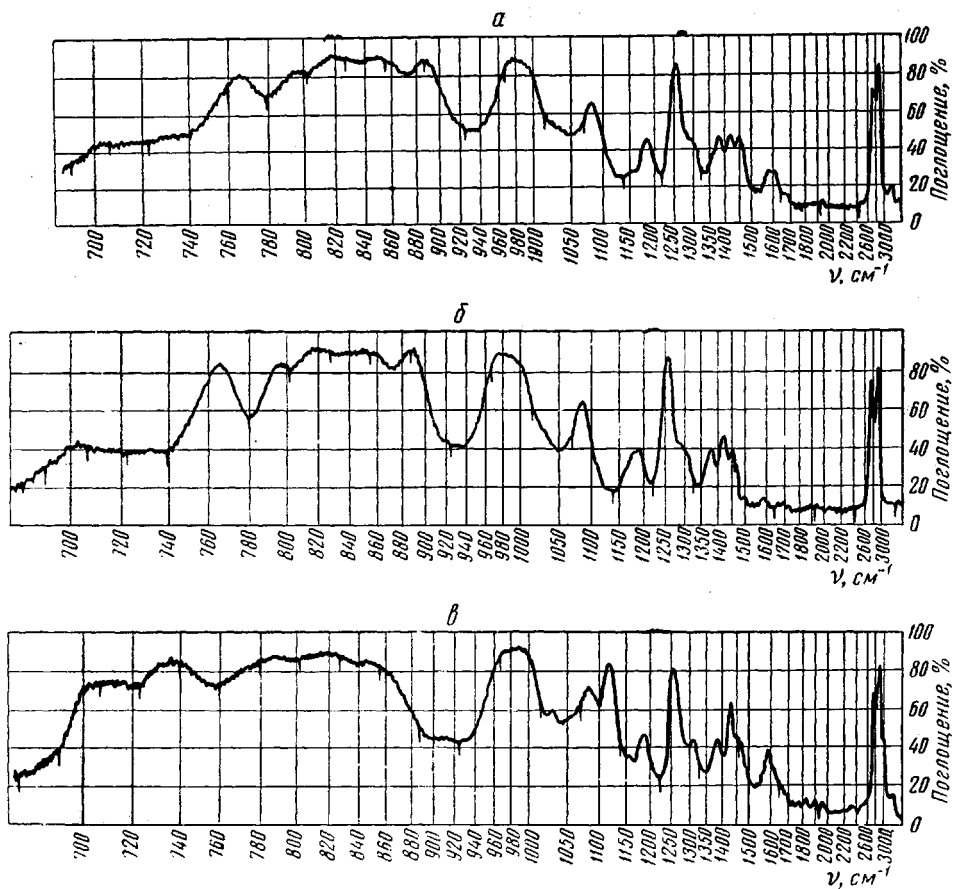


Рис. 1. ИК-спектр:

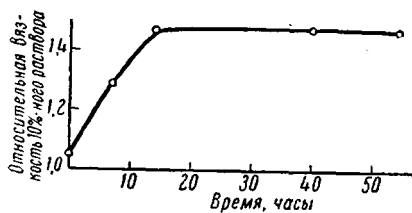
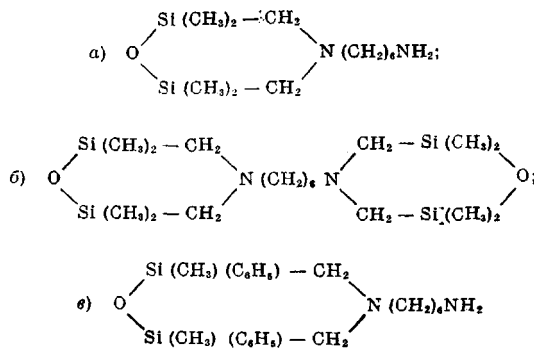


Рис. 2. Изменение относительной вязкости при каталитической полимеризации

**Свойства продуктов взаимодействия бис-(хлорметил)тетраметилдисилоксана  
и бис-(хлорметилфенил)дисилоксана с гексаметилендиамином**

Формула полученного вещества	Т. нип. °С/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>	
				най- дено	вычис- лено
$\left\langle \begin{array}{l} \text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2 \\ \text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ (I)	98—99/1	1,4589	0,9128	82,08	81,91
$\left\langle \begin{array}{l} \text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2 \\ \text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{N}-(\text{CH}_2)_6\text{N} \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \right\rangle \text{O}$ (II)	133—134/1	т. пл. 48— 48,5°	—	—	—
$\left[ \left\langle \begin{array}{l} \text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2 \\ \text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NHCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \right]_2\text{O}$ (III)	205—213/1	1,4608	0,9335	207,55	208,81
$\left\langle \begin{array}{l} \text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2 \\ \text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ (IV)	191—193/1	1,5395	1,0299	121,3	120,63
$\text{ClCH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{Cl}$ (V)	144—146/1	1,5480	1,158	97,35	98,04

### Экспериментальная часть

**Взаимодействие бис-(хлорметил)тетраметилдисилоксана с гексаметилендиамином.** В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой с затвором, термометром и обратным холодильником, поместили 73,0 г (0,63 моля) расплавленного гексаметилендиамина, прилили 72,9 г (0,315 моля) бис-(хлорметил)тетраметилдисилоксана и реакционную смесь перемешивали. Через несколько минут началась экзотермическая реакция, температура поднялась до 220° и через ~0,5 часа упала до 120°, после чего смесь нагревали 3 часа при 120°. На следующий день к затвердевшей реакционной смеси добавили 104 г бензола, отделили солянокислую соль и непрореагировавший гексаметилендиамин. От фильтрата отогнали бензол, остаток разогнали в вакууме и получили следующие продукты (обозначения см. таблицу):

1) 21 г (24%) I

Найдено %: С 52,95; 52,79; Н 10,55; 10,94; Si 20,4; 20,4; N 11,4; 11,25;  
M 264.

C<sub>12</sub>H<sub>30</sub>Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O. Вычислено %: С 52,55; Н 10,95; Si 20,44; N 10,22;  
M 274

2) 22 г (32,4%) II

Найдено %: С 50,17; 50,08; Н 10,32; 10,27; Si 25,90; 25,86;  
N 6,67; 6,89; M 423.

C<sub>18</sub>H<sub>44</sub>Si<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено %: С 50,00; Н 10,19; Si 25,92;  
N 6,48; M 432.

3) 6 г III

Найдено %: С 51,02; 51,19; Н 10,36; 10,50; Si 22,63; 22,42; N 9,3;  
M 640.

C<sub>30</sub>H<sub>74</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено %: С 51,0; Н 10,48; Si 23,79; N 7,93;  
M 706.

**Взаимодействие бис-(хлорметилметилфенил)дисилоксана с гексаметилендиамином.** Реакцию проводили, как указано выше: 46 г (0,4 моля) гексаметилендиамина и 71 г (0,2 моля) бис-(хлорметилметилфенил)дисилоксана нагревали при перемешивании. При ~35° началась экзотермическая реакция, температура реакционной смеси быстро поднялась до

184°, но через некоторое время начала падать. Реакционную смесь перемешивали 5 час. при 100°, добавили 150 мл абсолютного толуола и отфильтровали солянокислую соль гексаметилендиамина. От фильтрата отогнали толуол, остаток разогнали под вакуумом и получили 30 г IV с т. кип. 189—193°/1 мм.

Найдено %: С 66,10; 66,33; Н 8,63; 8,58; Si 13,73; 13,93; N 7,30;  
7,07; M 385.  
C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O. Вычислено %: С 66,33; Н 8,54; Si 14,0; N 7,0;  
M 398.

Кубовый остаток (28 г) — очень вязкая жидкость; перегнать ее не удалось.

**бис-(Хлорметилметилфенил)дисилоксан.** К реактиву Гриньяра, полученному из 36 г (1,5 г-атома) магния и 235 г (1,5 моля) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br, прибавляли в течение 3 час. [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>Cl)]<sub>2</sub>O, реакционную смесь перемешивали 0,5 часа и оставили на ночь. На следующий день продукт реакции разложили разбавленным раствором HCl. Эфирный слой отделили, промыли водой, высушили CaCl<sub>2</sub> и получили 117 г (44% от теории) V.

Найдено %: С 53,47; 53,67; Н 5,64; 5,56; Si 15,39; 15,36; Cl 19,87;  
19,67; M 349.  
C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>Si<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O. Вычислено %: С 54,09; Н 5,63; Si 15,78; Cl 20,00;  
M 355

**Каталитическая полимеризация.** В реакционную колбу поместили 3,6 г II и 0,04 г КОН в виде 40%-ного спиртового раствора. Реакционную смесь перемешивали при 140° и через определенные промежутки времени определяли вязкость 10%-ного раствора в толуоле. Полученные результаты представлены на рис. 2.

### Выводы

1. Исследовано взаимодействие бис-(хлорметил)тетраметилдисилоксана и бис-(хлорметилметилфенил)дисилоксана с гексаметилендиамином.
2. Установлено, что эти реакции сопровождаются образованием циклических продуктов. Выделены три новых циклических соединения.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
11 IV 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Noll, J. Spreier, B. F. Daubert, J. Amer. Chem. Soc., 73, 3867, 1951.
2. К. А. Андрианов, Л. М. Волкова, Докл. АН СССР, 98, 67, 1954.
3. К. А. Андрианов, Л. М. Волкова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 577.
4. К. А. Андрианов, Л. М. Волкова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 278.
5. Анг. пат. 686068, 1953; Chem. Abstrs., 48, 3385, 1954.
6. J. R. Elliott, Пат. США 2754311, 1956; РЖХим, 1958, № 8, 27079 П.
7. J. R. Elliott, Пат. США 2754312, 1956; РЖХим, 1958, № 8, 27080 П.

### INTERACTION OF *bis*-(CHLOROMETHYL) TETRAMETHYLDISILOXANE WITH HEXAMETHYLENEDIAMINE

K. A. Andrianov, L. M. Volkova

#### Summary

The polycondensation of *bis*-(chloromethyl)tetramethyldisiloxane and *bis*-(chloromethylmethylphenyl)disiloxane with hexamethylenediamine has been investigated. The reaction begins on slight heating and proceeds with a large heat effect. The products are cyclic compounds. Three new cyclic compounds have been isolated.