

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ и В. С. ЧУГУНОВ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА α -НАФТИЛ- n -ТРИБУТИЛ-, α -НАФТИЛ- n -ТРИГЕКСИЛ-, α -НАФТИЛТРИФЕНИЛ-МОНОСИЛАНОВ И ДИ- α -НАФТИЛДИЭТОКСИСИЛАНА

Синтез этих еще не получавшихся соединений был предпринят для установления особенностей как в самом синтезе, так и в свойствах кремнеуглеводородов по сравнению с углеводородами этого же структурного типа. Методом магнийорганического синтеза из R_3CX и RX в случае предельных алифатических R может быть получен только тетраметилметан, для синтеза тетраэтилметана приходится пользоваться $Zn(C_2H_5)_2$, а для высших тетраалкилметанов — соединениями, в которых радикалы R активированы введением в них кратных связей ⁽¹⁾. Между тем, как симметричные, так и смешанные кремнеуглеводороды (типа $R \cdot Si(R_1)_3$) получаются магнийорганическим синтезом легко и с высокими выходами также и в случае предельных алифатических радикалов ⁽²⁾, в результате чего нам известно уже большое число (около 80) моносиланов типов R_4Si и $R \cdot Si(R_1)_3$, где R варьирует от CH_3 до C_4H_9 , а R_1 — от CH_3 до $C_{14}H_{29}$.

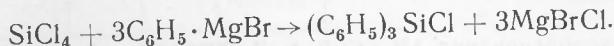
1-третичнобутилнафталин не удалось получить ни взаимодействием 1-нафтилмагнийбромида с третичнобутилхлоридом, ни по реакции Вюрца — Фиттига из 1-нафтилбромида и третичнобутилхлорида ⁽³⁾. Причиной этого явились, повидимому, высокие пространственные трудности обоих радикалов, преодолеть которые не смогла даже замена Mg на Na . Не было сделано попытки провести конденсацию нафтилбромида с R_3CX , где $R = C_2H_5$ и более высокомолекулярные алкилы, вероятно, вследствие неуспеха конденсации и менее, как можно было думать, пространственно трудного галоидалкила $X(C_2H_5)_3$. И 1-третичнобутилнафталин ⁽³⁾, и его разнообразные высшие гомологи с третичными радикалами, главным образом, ряда 2-алкилнафталина ^(4, 5) поэтому получались по реакции Фриделя и Крафтса, не гарантирующей, как известно, того, что боковая цепь не будет затронута процессами изомеризации и не приложимой к синтезу силанов. 1-третичнобутилнафталин застывает при -6° , а углеводороды этого типа и состава C_{17} — C_{21} имеют т. заст. -30 — -36° , частично, повидимому, сниженную за счет изомеризации боковых цепей ⁽⁴⁾.

В настоящей работе нами была установлена невозможность синтезировать и структурный аналог 1-третичнобутилнафталина — нафтилтриметилсилан, исходя из нафтилтриэтилоксисилана и CH_3MgBr , и в то же время было показано, что соответственные углеводороды получаются из нафтилтриэтилоксисилана в случае $MgBrC_2H_5$ с малым выходом, а в случае $MgBr n-C_4H_9$ уже с высоким выходом. При переходе к $MgBr n-C_6H_{13}$ выход опять несколько снижается (с 80 до 45%).

Тетрафенилметан магнийорганическим синтезом получается с еще большим трудом, чем тетраметилметан. Даже при 200° (в отсутствие эфира) он был получен по реакции



с ничтожными выходами. С лучшим выходом (порядка 37%) он был получен при действии трифенилметилнатрия на бромбензол⁽⁷⁾. Значительно легче и с более высокими выходами синтезируется структурный аналог тетрафенилметана — тетрафенилкремний или тетрафенилмосилан. Правда, у первых исследователей⁽⁸⁾ реакция магнийорганического синтеза до конца не дошла и остановилась на стадии трифенилхлорсилана:



Это обусловлено тем, что ввод четвертой группы в присутствии Mg идет уже с трудом и требует для своего завершения подъема температуры (по отгонке эфира) до 140°. Когда это было сделано⁽⁹⁾, тетрафенилкремний был получен с выходом в 48%. Еще более высоким (до 99%) оказался выход при замене Mg щелочными металлами и особенно литием⁽¹⁰⁾. Осуществив синтез тетрафенилметана, Гомберг сделал попытку провести синтез также и трифенилнафтилметана. Однако замена одного из фенилов на более пространственно трудный нафтил (который мы можем рассматривать как орто-замещенный фенил) привела к образованию свободного радикала — нафтилдифенилметила⁽¹¹⁾.

Нам в настоящей работе в описываемых ниже условиях удалось получить нафтилтрифенилкремний. Таким образом, как из приведенных литературных справок, так и из новых полученных нами данных видно, что возможности элементоорганического синтеза тетраалкил (и тетраарил или арилалкил) силанов шире, чем тетраалкилметанов, повидимому, вследствие наличия у кремния положительного заряда. Этот последний, кроме того, препятствует возникновению в ряду силанов свободных радикалов.

У тетрафенилсилана т. пл. 233°, у нафтилтрифенилсилана она оказалась равной 183—185°; понижение температуры плавления, несмотря на рост молекулярного веса,—естественное следствие асимметризации молекулы. α -нафтилтрибутилсилан и α -нафтилтригексилсилан — жидкости, застывающие, несмотря на высокий молекулярный вес (C_{22}Si — C_{28}Si), при относительно низких температурах (—40—50°) в виде стекол. Температура застывания силанов, таким образом, ниже температуры застывания углеводородов того же структурного типа и состава. Ди- α -нафтилдиэтоксисилан, который может явиться исходным сырьем для синтеза нового ряда силанов типа $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{Si}(\text{R})_2$, оказался твердым продуктом с т. пл. 99—100°. Он растворим в спирте и эфире и устойчив по отношению к воде и разбавленным минеральным кислотам и щелочам более, нежели α -нафтилтриэтоксисилан.

Экспериментальная часть

1. α -нафтил- n -трибутилсилан. В качестве исходного сырья во всех синтезах силанов был принят α -нафтилтриэтоксисилан, получившийся по способу Е. Хотинского и В. Серегенкова⁽¹²⁾. Он представлял собою бесцветную маслянистую жидкость со следующими, уточненными нами свойствами: т. кип. 315—317°, $d_{20}^{20} = 1,0473$, $n_D^{20} = 1,5303$, т. заст. —42°. Сначала были предприняты попытки синтеза α -нафтилтриметилсилана в двух вариантах.

1-й вариант. К 0,5 г-мол. $\text{CH}_3 \cdot \text{MgCl}$ в эфире было прилито 29 г нафтилтриэтоксисилана. Затем по отгонке эфира было добавлено 100 мл предельного керосина с т. кип. 160—180°. После кипячения в течение 5 часов продукт был разложен 50% уксусной кислотой, т. е. так же, как это делалось при получении нафтилтриэтоксисилана. При разгонке

был количественно выделен нафталин (быть может, здесь протекала реакция обменного разложения, по примерной схеме: $C_{10}H_7 \cdot Si(OC_2H_5)_3 + CH_3 \cdot MgBr \rightarrow C_{10}H_7 \cdot MgBr + CH_3 \cdot Si(OC_2H_5)_3$), в остатке находилась темная вязкая с подмесью песка масса

2-й вариант. К 0,5 г-мол. магнийбромнафтила был добавлен раствор метилтрихлорсилана в эфире, а затем эфирный раствор магнийхлорметила дал тот же результат (обработка и разложение смеси здесь проводились так же, как указывалось выше).

В следующем опыте при взаимодействии магнийбромэтила с прилившимся к нему нафтилтриэтоксисиланом и т. д. результат уже был частично иным. Здесь выделилось лишь 10% нафталина и с выходом порядка 25% была отогнана маслянистая жидкость с т. кип. 270—310°, которая для отделения от вероятной подмеси не вошедшего в реакцию нафтилтриэтоксисилана была обработана избытком магнийбромэтила при 150—160°. Однако при этом был получен все же лишь примерно 95%, по данным элементарного анализа, α -нафтилтриэтилсилан, который характеризовался следующими свойствами: т. кип. 295—298°, $n_D^{20} = 1,5682$, т. заст. 48° и $d_{20}^{20} = 0,9980$ (уд. вес здесь несколько завышен подмесью трудно удалимым не только разгонкой, но, в данном случае, и повторным проведением синтеза нафтилтриэтоксисиланом).

В случае взаимодействия с α -нафтилтриэтоксисиланом магнийбром-*n*-бутила реакция протекала, как оказалось по нормальной схеме, уже на холода. Тем не менее и здесь, по обычной методике, эфир был заменен керосином и т. д. По разложению в этом синтезе нафталина уже не выделилось вовсе, а с выходом до 80% была отогнана маслообразная жидкость с т. кип. 250—251° при 80 мм. Повторной перегонкой, уже под атмосферным давлением, с выходом в 72% была выделена фракция с т. кип. 349—350°, $d_4^{20} = 0,9608$, $n_D^{16,5} = 1,5438$, т. заст. —52° (стекло).

Найдено %: C 78,13, 78,14; H 9,54, 9,67; Si 9,30, 9,60
 $C_{10}H_7Si(C_4H_9)_3$. Вычислено %: C 80, 95; H 10,4; Si 8,6

После повторной обработки этой фракции магнийбром-*n*-бутилом сначала в эфире, а затем при повышенной температуре был получен продукт с т. кип. 349—350°, $d_4^{20} = 0,9493$, $n_D^{20} = 1,5434$.

Найдено %: C 80,88, 80,33; H 10,25, 10,06; Si 9,40, 9,05

Принимаем поэтому, что во всех случаях при синтезе кремнеуглеводородов, содержащих нафтильный радикал, т. е. типа $C_{10}H_7 \cdot SiR_3$, повторная обработка $R \cdot MgX$ обязательна (одного повышения температуры как при синтезе $(C_6H_5)_4Si$ здесь недостаточно). Пространственно трудный нафтильный радикал, как оказалось, не только тормозит введение других радикалов, но и может быть отделен более легко по сравнению с другими радикалами. При обработке нафтилтрибутилсилана концентрированной HCl нафталин количественно отделяется уже на холода. В случае 20% HCl он и при нагревании выделяется лишь в небольшом количестве.

2. α -нафтил-*n*-тригексилсилан. Кремнеуглеводород получался по указанной выше методике из *n*-бромистого гексила магния и α -нафтилтриэтоксисилана. После разложения было выделено немного нафталина и с выходом около 45% был получен продукт с т. кип. 380—384°, $d_{20}^{20} = 0,9936$, $n_D^{15,8} = 1,5305$, т. заст. —33° (стекло).

3. α -нафтилтрифенилсилан. К 14,4 г Mg и 200 мл эфира было прилито 94,2 г бромбензола. По получении магнийбромфенила к нему было добавлено 29 г нафтилтриэтоксисилана. Затем по удалении эфира было добавлено 150 мл керосина, т. кип. 160—180° и смесь

нагревалась до 160—175° в течение 6 часов. По охлаждении темносерая творожистая масса была разложена 50% уксусной кислотой. По отгонке растворителя было выделено 25 г очень вязкой жидкости, перегонявшейся при 275—320° в вакууме 15—18 мм. По охлаждении она застыла в хрупкую янтарно-желтую смолу, хорошо растворявшуюся в ацетоне, эфире, бензole, спирте. Эта смола, перегонявшаяся без разложения и под атмосферным давлением (в пределах 370—420°), была растворена в эфире и подвергнута повторной обработке магний-бромфенилом сначала в эфире, а затем при повышенной температуре в керосине. После разложения в указанных выше условиях была выделена фракция с т. кип. 290—297° при 15 мм, которая закристаллизовалась в виде светло-желтых кристаллов. После двухкратной перекристаллизации из бензола они имели т. пл. 183—185°.

Навеска 5,535 мг; CO₂ 17,625 мг; H₂O 2,872 мг; SiO₂ 0,870 мг
Навеска 8,538 мг; CO₂ 27,150 мг; H₂O 4,440 мг; SiO₂ 1,370 мг

Найдено %: C 86,90, 86,78; H 5,80, 5,82; Si 7,34, 7,49
C₁₀H₇Si (C₆H₅)₃. Вычислено %: C 87,0; H 5,7; 7,3

4. Ди- α -нафтилдиэтоксисилан. В целях синтеза в дальнейшем силанов с двумя нафтильными радикалами была сделана увенчавшаяся успехом попытка получения ди- α -нафтилдиэтоксисилана. К 24 г Mg в эфире было прилито 207 г бромнафталина и по растворению Mg 52 г тетраэтоксисилана. На другой день по отгонке эфира продукт нагревался с фракцией керосина с т. кип. 180—200° до 180° в течение 8 часов. Образовавшаяся темносерая масса разлагалась 50% уксусной кислотой. По отгонке растворителя продукт был перегнан в вакууме. Фракция с т. кип. 245—250° при 10 мм закристаллизовалась в приемнике. После перекристаллизации из спирта она имела т. пл. 99—100°.

Найдено %: C 77,48, 77,79; H 6,20, 6,23
C₂₄H₂₄SiO₂. Вычислено %: C 77,49; H 6,45
*M*_{наф} 357,7, *M*_{выч} 372,0

Элементарные анализы одновременно на C, H и Si проводились М. О. Коршун и Н. С. Шевелевой по выработанному ими методу сжигания в пустой трубке. Считаем приятным долгом выразить им благодарность.

Поступило
19 IV 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. Д. Петров и Е. А. Чернышев, ДАН, 57, № 6 (1949). 2 F. C. Whitmore and R. N. Clarke, Journ. Am. Chem. Soc., 68, 475 (1946). 3 F. C. Whitmore and W. H. James, ibid., 65, 2088 (1943). 4 А. Д. Петров и Д. Н. Андреев, ЖОХ, 12, 95 (1942); А. Д. Петров и Г. П. Курбский, ЖОХ, 14, 492 (1944); Д. Н. Андреев и А. Д. Петров, ЖОХ, 21, 134 (1948); И. П. Цукерваник, ЖОХ, 7, 637 (1937). 5 W. K. Nelson, Oil Gas Journ., 35, No. 44, 46 (1937). 6 M. Gomberg and O. Kamm, Journ. Am. Chem. Soc., 39, 2009 (1917). 7 C. Gray and T. Kawamura, ibid., 45, 2756 (1923). 8 N. Dilthey и F. Eduardoff, Ber., 37, 1139 (1904). 9 З. Манулкин и Ф. Якубова, ЖОХ, 10, 1300 (1940). 10 H. Gilman and R. N. Clarke, Journ. Am. Chem. Soc., 68, 1675 (1946). 11 M. Gomberg, ibid., 36, 1144 (1914). 12 Е. Хотинский и В. Серегенков, Ber., 41, 2946 (1908).