

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

**О СИНТЕЗЕ ТРИ- $\alpha$ -НАФТИЛМОНОЭТОКСИСИЛАНА,  
ТРИ- $\alpha$ -НАФТИЛФЕНИЛСИЛАНА, ТРИ- $\alpha$ -НАФТИЛСИЛАНА  
И ДИ- $\alpha$ -НАФТИЛДИФЕНИЛСИЛАНА**

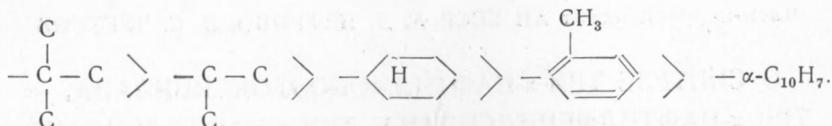
Как известно,  $\alpha$ -бромнафтил, второе бензольное кольцо которого может рассматриваться как боковая цепь, стоящая в *o*-положении к галоиду, является пространственно трудным галоидарилом, пови-димому, близким в этом отношении *o*-толилбромиду. Вероятно, в этом причина того, что нам известны лишь три-*o*-толилметан (1) и три- $\alpha$ -нафтилметан (2), а из симметричных тетразамещенных с арильными радикалами только лишённые пространственных трудностей тетрафенилметан, тетра-*n*-толилметан (3) и др. Представлялось интересным выяснить, не будет ли синтез соответственных тетраарилсиланов и, в частности, тетра- $\alpha$ -нафтилсилана проходить легче вследствие наличия у кремния положительного заряда и большего радиуса этого элемента.

Правда, Шумб и Саффер (4) удалось получить лишь *n*- и *m*-тетра-толилсиланы, а тетра-*o*-толилсилана им получить не удалось, несмотря на кипячение *o*-бромтолуола с натрием и четыреххлористым кремнием в бензоле в течение 3 дней. Но и эти условия синтеза нельзя признать оптимальными, да и трудно было заранее сказать, равные или меньшие (по сравнению с *o*-толилом) пространственные трудности характеризуют радикал  $\alpha$ -нафтил, так как ряд  $\alpha$ -нафтилсиланов вообще до нашей недавно начатой работы еще никем не синтезировался. К тому же нам удалось (5) магниорганическим синтезом получить  $\alpha$ -нафтилтрифенилсилан, в то время как Гомберг (6), при попытке синтеза соответственного тетразамещенного метана — нафтилтрифенилметана, получил лишь свободный радикал — нафтилдифенилметил.

Ранее с помощью магниорганического синтеза нам удалось поставить к атому кремния еще лишь один  $\alpha$ -нафтильный радикал и получить ди- $\alpha$ -нафтилдиэтоксисилан с т. пл. 99—100°. В настоящем исследовании мы пытались, но безуспешно, продвинуться с помощью магниорганического синтеза дальше. Длительное кипячение в керосине при 250°  $\alpha$ -нафтилтриэтоксисилана с большим избытком  $\alpha$ -нафтилмагнийбромида привело к образованию лишь динафтила с ничтожными подмесьями каких-то трудно от него отделимых флуоресцирующих соединений, понижавших, однако, т. пл. со 154 до 142°. После этого мы обратились к синтезу через литийарилы методом Гильмана и Шульце (7). В приводимых ниже условиях были получены: три- $\alpha$ -нафтилмоноэтоксисилан, три- $\alpha$ -нафтилфенилсилан, ди- $\alpha$ -нафтилдифенилсилан. Однако тетра- $\alpha$ -нафтилсилана нам получить не удалось даже при подъеме температуры до 180°. Вместо него получился три- $\alpha$ -нафтилсилан.

Настоящая работа уже завершалась, когда из недавно опубликованной работы Гильмана и Браннена (9) мы узнали, что и этим исследователям не удалось получить тетра- $\alpha$ -нафтилсилан и в то же время они получили с хорошим выходом тетра- $\beta$ -нафтилсилан, исходя из  $\beta$ -бромнафтила, у которого второе кольцо находится в *n*-положении к галоиду.

С учетом как приведенных выше данных, так и исследований Уитмора (9), Небергала и Джонсона (10) и других исследователей, характеризующиеся наиболее высокими пространственными трудностями радикалы могут быть расположены в порядке свойственных им пространственных трудностей в следующий ряд:



Первый радикал и с помощью лития может быть поставлен к кремнию в количестве не более двух, последующие радикалы могут быть поставлены уже в количестве трех, но в то время как после получения  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{SiCl}$  последний галоид не может быть замещен на  $\text{C}_6\text{H}_5$  с помощью фениллития, в случае  $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$  это легко происходит.

### Экспериментальная часть

Попытки получить тетра- $\alpha$ -нафтилсилан через магнийорганические соединения проводились в двух направлениях.

Из 8 г магния, 250 мл абсолютного эфира и 70 мл  $\alpha$ -бромнафталена готовили  $\alpha$ -нафтилмагнийбромид. По растворении магния добавляли 29 г  $\alpha$ -нафтилтриэтоксисилана и 200 мл предельного керосина с т. кип. 230—250° и по отгонке эфира смесь кипятили в течение 4 час. После обработки комплекса 50% уксусной кислотой продукт разгоняли под вакуумом при 27 мм. Собранную фракцию в пределах т. кип. 220—240° дважды перекристаллизовывали из спирта. Было получено 7,4 г (с выходом 16% на  $\alpha$ -нафтилтриэтоксисилан) желтовато-зеленых, слегка опалесцирующих кристаллов с т. пл. 142°.

Найдено %: Н 5,42, 5,72; С 94,63, 94,20  
 $\text{C}_{20}\text{H}_{14}$ . Вычислено %: Н 5,6; С 94,40  
 Мол. вес: найдено 246,0; вычислено 254,3

По второму варианту опыт проводили в тех же условиях, с тем лишь отличием, что вместо растворителя керосина добавляли 150 г нафталена и смесь при 218° кипятили в течение 4 час. После обработки комплекса и двукратной перекристаллизации продукта был получен с выходом 25% динафтил с той же температурой плавления.

Синтез тетраарилсиланов с помощью лития.

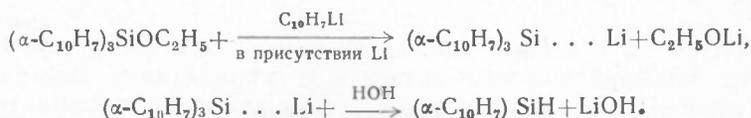
1. Три- $\alpha$ -нафтилмоноэтоксисилан. К 1,4 г лития, приготовленного в виде стружек, в 250 мл эфира приливали при перемешивании 21 г  $\alpha$ -бромнафталена. По растворении лития, охладив раствор ледяной водой, приливали 20 г  $\alpha$ -нафтилтриэтоксисилана и смесь кипятили в течение 3 час. Комплекс разлагали вначале спиртом, а под конец разбавленной соляной кислотой до слабо кислой реакции. Отмыв эфирный экстракт холодной водой, ставили на перекристаллизацию. Выделившиеся кристаллы дважды перекристаллизовывали из бензола, они имели т. пл. 181—182°. Выход 24%.

Найдено %: С 84,42, 84,26; Н 5,95, 5,88; Si 6,61, 6,39  
 $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{SiO}$ . Вычислено %: С 84,54; Н 5,77; Si 6,24  
 Мол. вес: найдено 443, 447; вычислено 454,6

2. Три- $\alpha$ -нафтилфенилсилан. Из 2,8 г лития в 300 мл эфира и 40 г  $\alpha$ -нафтилбромида готовили  $\alpha$ -нафтиллитий. К раствору при комплексной температуре приливали 8,5 г  $\alpha$ -нафтилфенилдиэтоксисилана с т. кип. 370—375°,  $n_D^{11,0} = 1,5842$ ,  $d_{20}^{20} = 1,0652$ , и содержащее при 35° кипятили 3 часа. После соответствующей обработки продукт перекристаллизовывали из бензола. Было получено 3,5 г три- $\alpha$ -нафтилфенилсилана с т. пл. 160—161°, трудно растворимого в эфире и спирте и хорошо в бензоле.

Найдено %: Si 5,68, 5,72  
 $C_{30}H_{26}Si$ . Вычислено %: Si 5,76  
 Мол. вес: найдено 490, 482; вычислено 486,6

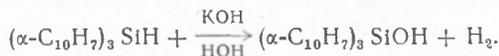
3. Три- $\alpha$ -нафтилсилан  $(C_{10}H_7)_3SiH$ . Попытки получить тетра- $\alpha$ -нафтилсилан с помощью лития за счет повышения температуры до 180° не дали положительных результатов. Вместо ожидаемого продукта в приводимых ниже условиях происходит образование три- $\alpha$ -нафтилмоногидридсилана, вероятно, по следующей схеме:



Нафтиллитий готовили из 0,7 г лития в 100 мл эфира и 8 г  $\alpha$ -нафтилбромида (избыток лития составлял по отношению к  $\alpha$ -нафтилбромиду 22,7%). Затем к раствору приливали 2,6 г три- $\alpha$ -нафтилдиэтоксисилана, растворенного в 100 мл эфира и 100 мл керосина с т. кип. 170—180°. По отгонке эфира содержащее кипятили в керосине в течение 4 час. и, добавив 150 мл эфира, комплекс разлагали спиртом, а под конец разбавленной соляной кислотой. Отмыв холодной водой до нейтральной реакции, продукт ставили на кристаллизацию. Выпавшие кристаллы дважды перекристаллизовывали из бензола. Был собран с выходом 12% три- $\alpha$ -нафтилсилан с т. пл. 240—241°.

Найдено %: H 5,87, 5,87; C 88,14, 88,33; Si 6,28, 6,71  
 $C_{30}H_{22}Si$ . Вычислено %: H 5,40; C 87,77; Si 6,83

Определение водорода. Присутствие водорода, связанного непосредственно с атомом кремния, доказывали методом, применяемым Куза и Киппингом и Прайсом<sup>(11)</sup>, основанным на замене водорода в щелочной среде гидроксильной группой. Ход реакции можно выразить уравнением:



В приборе Церевитинова растворяли 0,3026 г  $(\alpha-C_{10}H_7)_3SiH$  в 30 мл ацетона и соответствующим способом приливали 30 мл 20% раствора едкого кали. Происходило медленное выделение водорода, которого было собрано 16,0 мл. Количество водорода, вычисленного для  $(C_{10}H_7)_3SiH$ , равняется 16,5 мл. При повторной обработке навески 0,1440 г было собрано 7,5 мл водорода, вычислено 7,8 мл.

4. Ди- $\alpha$ -нафтилдифенилсилан. Фениллитий готовили из 2,8 г лития в 250 мл эфира и 32 г бромбензола. По растворении лития при комнатной температуре приливали 8 г ди- $\alpha$ -нафтилдиэтоксисилана, растворенного в 100 мл эфира, и смесь кипятили в течение 5 час. Затем комплекс соответствующим образом обрабатывали и продукт перекристаллизовывали из бензола. Был получен в количестве 5,5 г (с выходом до 60% на ди- $\alpha$ -нафтилдиэтоксисилан) ди- $\alpha$ -нафтил-

дифенилсилан с т. пл. 198—199°, который практически нерастворим в спирте и эфире.

Найдено %: С 87,90, 87,71; Н 5,71, 5,85; Si 6,16, 6,55  
C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>Si. Вычислено %: С 88,03; Н 5,54; Si 6,43  
Мол. вес: найдено 426,5, 419,17; вычислено 438,6

5. Ди- $\alpha$ -нафтил-д-и- $n$ -бутилсилан. К 1,4 г лития в 50 мл эфира было прилито 9,3 г  $n$ -бутилхлорида. По получении  $n$ -бутиллития к раствору было добавлено 8 г ди- $\alpha$ -нафтилдиетоксисилана (с т. пл. 99—100°), растворенного в 50 мл эфира, и смесь кипятилась в течение 5 час. После разложения комплекса и отгонки эфира продукт реакции был выделен фракционировкой сначала в вакууме, а затем под атмосферным давлением. Было выделено 6,4 г вещества с т. кип. 285—290° при 30 мм (400—405° при 760 мм), застывавшего в стекло при +45, +50°.

Найдено %: С 84,44, 84,27; Н 8,15, 7,89; Si 7,37, 7,34  
(C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Si(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>. Вычислено %: С 84,80; Н 8,13; Si 7,07\*

Поступило  
9 II 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> P. D. Bartlett and J. E. Jones, Journ. Am. Chem. Soc., **64**, 1837 (1942).  
<sup>2</sup> А. Б. Чичибабин, Ber., **44**, 1105 (1911). <sup>3</sup> H. Wieland u. A. Meyer, Ann., **551**, 249 (1942). <sup>4</sup> W. C. Schumb and C. M. Saffer, Journ. Am. Chem. Soc., **61**, 363 (1939). <sup>5</sup> А. Д. Петров и В. С. Чугунов, ДАН, **73**, No. 2 (1950).  
<sup>6</sup> M. Gomberg, Journ. Am. Chem. Soc., **36**, 1144 (1914). <sup>7</sup> H. Gilman and F. Schulze, *ibid.*, **47**, 2002 (1925). <sup>8</sup> H. Gilman and C. Brannen, *ibid.*, **72**, 4280 (1950). <sup>9</sup> L. Tyler, L. Sommer and F. Whitmore, *ibid.*, **69**, 931 (1947); F. Whitmore and *all.*, *ibid.*, **70**, 2876 (1948). <sup>10</sup> N. Nebergall and O. Johnson, *ibid.*, **71**, 4022 (1949). <sup>11</sup> F. Price, *ibid.*, **69**, 2690 (1947).

\* Анализы методом сжигания в пустой трубке проводились в ИОХ АН СССР В. А. Климовой.