

Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ и Т. И. ЧЕРНЫШЕВА

СИНТЕЗ 9 ТРИАЛКИЛСИЛИЛ, ДИ-9,10-ТРИАЛКИЛСИЛИЛ ДИГИДРОАНТРАЦЕНОВ И НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ АРИЛСИЛАНОВ

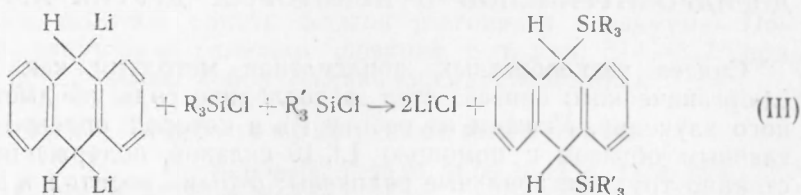
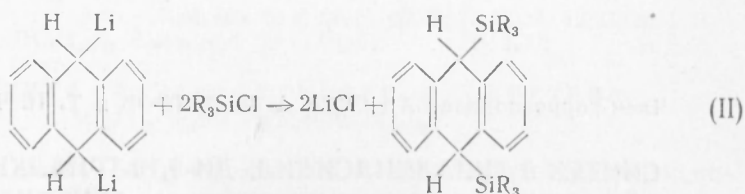
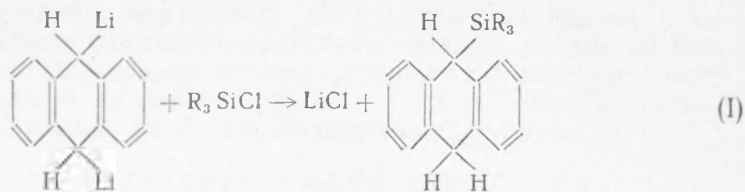
Синтез разнообразных арилсиланов методами как Mg-, так и Li-органического синтеза стал за последние годы предметом деятельного изучения. Укажем на работу (1), в которой описывается синтез, главным образом с помощью Li, 19 силанов, содержащих пространственно трудные арильные радикалы: *o*-толил, мезитил и др., затем на синтез: 1-триметилсилилиндена (2), 4-триметилсилилдибензотиофена (3), триметилсилилфлуорена (4), триметилсилилдифенила (ксенила) (5) и др. (6).

В наших предыдущих исследованиях (7) через $C_{10}H_7Si(OC_2H_5)_3$, $C_{10}H_7SiF_3$, $(C_{10}H_7)_2Si(OC_2H_5)_2$ нами впервые были синтезированы α -нафтилсиланы рядов: $C_{10}H_7SiR_3$ (где $R = CH_3$, C_2H_5 , C_4H_9 и C_6H_{13}) и $(C_{10}H_7)_2SiR_2$ (где $R = C_4H_9$ и C_6H_5). Продолжая эту работу, мы получили через $(C_{10}H_7)_2SiF_2$ — $(C_{10}H_7)_2Si(C_2H_5)_2$ и через $C_{12}H_9Li$ — ряд ксенилсиланов: $C_{12}H_9Si(C_2H_5)_3$, $C_{12}H_9Si(C_4H_9)_3$ и $(C_{12}H_9)_2Si(CH_3)_2$.

Из свойств алкилксенилсиланов следует отметить, что им (так же как и аналогичным алкилнафтилсиланам) свойственно понижение температуры застывания (температуры плавления) при переходе от $C_{12}H_9Si(CH_3)_3$ к $C_{12}H_9Si(C_4H_9)_3$. В то время как температуры застывания α - $C_{10}H_7Si(C_4H_9)_3$ и $C_{12}H_9Si(C_4H_9)_3$ практически одинаковы (-50°), температуры застывания (температуры плавления) первых членов рядов этих кремнеуглеводородов резко различны: т. застывания α - $C_{10}H_7Si(CH_3)_3$ — 21° , т. пл. $C_{12}H_9Si(CH_3)_3$ + 51° , т. застывания α - $C_{10}H_7C(CH_3)_3$ — 6° , т. пл. $C_{12}H_9C(CH_3)_3$ + 51° (8). Уже из приведенного небольшого числа данных очевидна сложность отношений между строением кремнеуглеводородов (и их структурных аналогов в ряду углеводородов) и температурой застывания (температурой плавления) этих соединений.

Для сопоставления свойств указанных силанов с бициклическими радикалами, с еще не получавшимися силанами с трициклическими радикалами, мы для получения этих последних решили воспользоваться разработанной Б. М. Михайловым (9) реакцией взаимодействия галоидных алкилов с 9,10-дилитий-9,10-дигидроантраценом, заменив галоидные алкилы силикогалогенидами. Выбор дигидроантрацена вместо антрацена был обусловлен большей простотой синтеза через последний, а также более низкой температурой плавления дигидроантрацена, что, как мы надеялись, могло привести к образованию жидких продуктов. Наши расчеты в значительной степени оправдались. В то время как $SiCl_4$ реагировал у нас с дилитийдигидроантраценом с образованием антрацена, в случае R_3SiCl с высокими выходами проходила

реакция Вюрца, которую удавалось направить как по схеме (I), так и по схемам (II) и (III):



(т. е. в последнем случае в сторону соединений со смешанными радикалами). Соединения, получавшиеся по схемам (I) и (III), были жидкостями, по (II) — твердыми веществами (в некоторых случаях смесями цис- и транс-изомеров). Реакция по схеме (III) проходила не количественно, обычно получалась смесь смешанного дизамещенного и монозамещенного гидроантраценов. При нагревании этих веществ до 300° разложения их с выделением антрацена отмечено не было, однако 20% HCl выделяла из них антрацен, в то время как из C₁₂H₉SiR₃ эта кислота бифенила не выделяла.

1. (α-C₁₀H₇)₃SiF. К 60 г Mg в эфире было прилито 300 г α-C₁₀H₇Br, растворенного в эфире. В C₁₀H₇MgBr при нагревании его на водяной бане в течение 24 час. пропускался SiF₄ (полученный из 180 г Na₂SiF₆). По окончании пропускания SiF₄ смесь нагревалась еще 6 час. на воронке Бабо. Продукт реакции разлагался 50% уксусной кислотой и экстрагировался эфиром. При этом выпадали кристаллы, нерастворимые в эфире, бензоле, горячем спирте. Они имели т. пл. 226—227° и, по данным анализа, оказались (α-C₁₀H₇)₃SiF, образовавшимся в количестве 54,5 г (26%).

Найдено %: F 4,45; Si 5,78
 (α-C₁₀H₇)₃SiF. Вычислено %: F 4,43; Si 6,45

Из эфирной вытяжки был выделен в количестве 64,3 г уже описывавшийся нами ранее (α-C₁₀H₇)₂SiF₂.

2. (α-C₁₀H₇)₂Si(C₂H₅)₂. Из 5 г Mg и 20 г C₂H₅Br был получен гриньяров реагент и к нему было добавлено 13 г (α-C₁₀H₇)₂SiF₂, растворенного в эфире. По отгонке эфира реакция заканчивалась 4-часовым кипячением реакционной смеси с фракцией керосина с т. кип. 200—230°. Продукт реакции разлагался 25% уксусной кислотой и экстрагировался эфиром. После отгонки эфира и керосина была выделена в количестве 8,2 г фракция с т. кип. 256—261° при 10 мм, по данным анализа оказавшаяся (C₁₀H₇)₂Si(C₂H₅)₂, образовавшимся с выходом в 59,4% (отметим, что при действии MgBrC₂H₅ даже на α-C₁₀H₇Si[OC₂H₅]₃ выход α-C₁₀H₇Si(C₂H₅)₃ не превышал 20%).

Найдено %: C 85,12; H 7,34; Si 7,98
C₂₄H₂₄Si. Вычислено %: C 84,7; H 7,1; Si 8,2

При комнатной температуре (α -C₁₀H₇)₂Si(C₂H₅)₂ — стеклообразная масса, теряющая подвижность при +40°.

3. Триэтил-*n*-ксенилсилан. Li-ксенил был получен по методике К. А. Кочешкова и Т. В. Талалаевой⁽¹⁰⁾ из 2 г Li и 30 г 4-бромбифенила, получавшегося прямым бромированием в CCl₄. К Li-арилу было добавлено 20 г (C₂H₅)₃SiCl, и смесь кипятилась в эфире в течение 10 час. Затем она была разложена водой, и продукт реакции был подвергнут фракционировке в вакууме. Возвращено 16 г 4-бромбифенила и получено 13,2 г триэтил-*n*-ксенилсилана с т. кип. 145—147° при 1 мм (выход 81,9%, считая на вошедший в реакцию 4-бромдифенил). Т. заст. +13,5°; d_4^{20} 0,9862; n_D^{20} 1,5668; MR_D найдено 88,92; MR_D вычислено 89,6.

Найдено %: Si 10,5
C₁₈H₂₄Si. Вычислено %: Si 10,45

4. Три-*n*-бутил-*n*-ксенилсилан. Реакция проводилась аналогично вышеуказанной. Получен с выходом в 84,6% продукт со следующими свойствами: т. кип. 172—173° при 1 мм, т. заст. —50°; d_4^{20} 0,9439; n_D^{20} 1,5398.

Найдено %: Si 7,66
C₂₄H₃₆Si. Вычислено %: Si 7,95

MR_D найдено 117,7; MR_D вычислено 117,39.

5. Диметил-ди-*n*-ксенилсилан. Li-ксенил был получен из 4 г Li и 30 г 4-бромбифенила. Затем к нему было добавлено 10 г (CH₃)₂SiCl₂, причем цвет сразу же из темномалинового изменился в желтый. Реакция заканчивалась нагреванием в течение 16 час. на водяной бане. Продукт реакции разлагался водой, сразу же выделялся осадок, нерастворимый в эфире. Осадок отделялся и сушился. Лития прореагировало 1,2 г, продукта реакции получено 12,8 г, что составляет 41%, считая на прореагировавший литий. Этот продукт реакции, нерастворимый в холодном бензоле, был 6 раз перекристаллизован из петролейного эфира, т. пл. 174,5—175°.

Найдено %: C 83,98; H 6,70; Si 7,69
C₂₆H₂₄Si. Вычислено %: C 85,7; H 6,6; Si 7,13

6. 9,10-ди-(триметил)-9,10-дигидроантрацен. В склянку на 500 мл загружалось 25 г антрацена и 5 г Li, 100 мл бензола (без тиофена) и 100 мл абсолютного эфира. Воздух вытеснялся током сухого азота. Реакция начиналась сразу. Склянка встряхивалась на качалке 70 час. После окончания встряхивания при охлаждении к реакционной массе вишнево-красного цвета приливался (CH₃)₃SiCl в количестве 40 г. Наблюдалось разогревание и обесцвечивание. Склянка встряхивалась еще 1 час, после чего не вошедший в реакцию литий (3 г) отбирался. Смесь разлагалась водой, сушилась и растворители отгонялись. Остаток перекристаллизовывался из этилового спирта. Выделено 23,9 г вещества с т. пл. 168—170° и 3,2 г низкоплавкого геометрического изомера с т. пл. 38—40° (образование цис- и транс-изомеров для метилдигидроантраценов было установлено и Б. М. Михайловым).

Вещество с т. пл. 168—170°. Найдено %: C 73,45; H 8,75; Si 17,08
Вещество с т. пл. 38—40°. Найдено %: C 74,74; H 8,77; Si 16,43
C₂₀H₂₈Si₂. Вычислено %: C 74,07; H 8,65; Si 17,28

7. 9,10-ди(триэтилсилил)-9,10-дигидроантрацен. В реакцию, проводившуюся по вышеописанной методике, было взято 4 г Li, 25 г антрацена, 50 г (C₂H₅)₃SiCl. Было выделено 24,3 г продукта

реакции с т. пл. 78° (выход 73,2%). Так как анализ указал на недостаточную чистоту продукта, то для удаления из него следов антрацена ксилольный раствор продуктов реакции и малеинового ангидрида кипятился в течение 2 час.; затем был добавлен 20% КОН, и кипячение продолжалось еще 2 часа. По отделении ксилольного раствора из него выкристаллизовался продукт реакции. После перекристаллизации из спирта он имел т. пл. 80° (низкоплавкого изомера здесь не образовалось). Т. кип. 234° при 3 мм.

Найдено %: С 76,42; Н 9,99; Si 13,67
 $C_{26}H_{40}Si_2$. Вычислено %: С 76,47; Н 9,80; Si 13,48

8. 9-триметилсилил-9,10,10-тригидроантрацен. В реакцию было взято 4 г Li, 20 г антрацена, 14 г $(CH_3)_3SiCl$. Обесцвечивания здесь не наблюдалось. Смесь после удаления лития (3,4 г) разлагалась водой, сушилась. Получилось 7,3 г 9,10-диметилсилил-9,10-дигидроантрацена с т. пл. $168-170^\circ$ и 6,8 г (40% выхода) жидкого продукта с т. кип. $142-145^\circ$ при 1 мм. d_4^{20} 1,0367; n_D^{20} 1,5849; MR_D найдено 81,5; MR_D вычислено 81,32.

9. 9-триэтилсилил-9,10,10-тригидроантрацен. В реакцию было взято 4 г Li, 15 г антрацена, 14 г $(C_2H_5)_3SiCl$. Фракционировкой выделена в количестве 7,2 г (выход 42,8%) фракция с т. кип. $170-172^\circ$ при 1 мм; d_4^{20} 1,0255; n_D^{20} 1,5810; MR_D найдено 94,97; MR_D вычислено 95,21.

Найдено %: Si 9,47
 $C_{20}H_{26}Si$. Вычислено %: Si 9,52

При температуре -26° теряет подвижность.

10. 9-трибутилсилил-9,10,10-тригидроантрацен. Получен вышеуказанным путем. Выход 50,7%. d_4^{20} 0,9686; n_D^{20} 1,5453.

Найдено %: Si 7,54
 $C_{26}H_{38}Si$. Вычислено %: Si 7,41

MR_D найдено 123,54; MR_D вычислено 122,99.

При температуре $-31,5^\circ$ теряет подвижность.

При попытке синтеза 9-трибутилсилил-10-триэтилсилил-9,10-дигидроантрацена был получен жидкий продукт: d_4^{20} 0,9763; n_D^{20} 1,5500. При -23° теряет подвижность. По данным анализа, оказался смесью ожидавшегося соединения и 9-трибутилсилил-9,10,10-тригидроантрацена.

Найдено %: С 79,48; Н 10,55; Si 9,87
 $C_{32}H_{52}Si_2$. Вычислено %: С 78,05; Н 10,57; Si 11,38
 $C_{26}H_{38}Si$. Вычислено %: С 82,54; Н 10,05; Si 7,41

Поступило
20 III 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ H. Gilman, Journ. org. Chem., **15**, 720 (1950). ² L. Sommer and N. Marans, Journ. Am. Chem. Soc., **73**, 5135 (1951). ³ H. Gilman and I. Nobis, *ibid.*, **72**, 2629 (1950). ⁴ H. Gilman, G. E. Benkeser, R. A. Dunn, *ibid.*, **72**, 1689 (1950). ⁵ H. Clark, A. Gordon, C. Young and M. Hunter, *ibid.*, **73**, 3798 (1951). ⁶ H. Gilman and C. Brannen, *ibid.*, **73**, 4640 (1951). ⁷ А. Д. Петров и В. С. Чугунов, ДАН, **73**, № 2 (1950); **77**, № 5 (1951); А. Д. Петров и Т. И. Чернышева, Изв. АН СССР, ОХН, № 6 (1951). ⁸ A. Grosse, J. M. Mavity and V. N. Ipatieff, Journ. Org. Chem., **3**, 448 (1938). ⁹ Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 619 (1946). ¹⁰ К. А. Кочешков и Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений, **1**, 1949, стр. 22.