

Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ и С. И. САДЫХЗАДЕ

ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ
 α -НАФТИЛСИЛАНОВ

В работах А. Д. Петрова и В. С. Чугунова (1) было установлено, что в случае Mg-органического синтеза из $C_{10}H_7Si(OC_2H_5)_3$ и $RMgX$ выходы кремнеуглеводородов типа $C_{10}H_7SiR_3$ колеблются в широких пределах и растут от $R = C_2H_5$ к $R = C_4H_9$ с 10 до 80%, а при переходе к $R = C_6H_{13}$ падают до 45%. Была также показана возможность получать из $(\alpha-C_{10}H_7)_2Si(OC_2H_5)_2$ методом Li-органического синтеза (впервые предложенным К. А. Кочешковым и В. А. Засосовым для синтеза соединения типа R_4Si еще в 1936 г. (2)) динафтилдифенилсилан и динафтилдIBUTИЛСИЛАН с выходами, близкими к 60%.

В настоящем исследовании мы поставили своей задачей выяснение выходов нафтилсиланов в случае получения их из различных хлорсиланов и α -нафтиллития или *n*-толлиллития, т. е. в оптимальных для синтеза условиях.

Свойства впервые полученных разнообразных силикогалогенидов, через которые проводился синтез, представлены в табл. 1. Здесь, помимо силикогалогенидов, получавшихся и ранее Бигденом (3) и другими исследователями, описаны свойства 7 впервые полученных галоидсиланов. Свойства и выходы кремнеуглеводородов даны в табл. 2.

Мы видим, что выходы $\alpha-C_{10}H_7Si(C_3H_7)_3$ и $(\alpha-C_{10}H_7)_2Si(C_3H_7)_2$

Таблица 1

Свойства силикогалогенидов

| | Т. кип. в °/мм | d_4^{20} | n_D | Cl, % | |
|--|----------------|------------|--------|-------|-------|
| | | | | найд. | выч. |
| Трипропилхлорсилан $(C_3H_7)_3SiCl$ | 199—203 | 0,9074 | 1,4441 | — | — |
| Дипропилдихлорсилан $(C_3H_7)_2SiCl_2$ | 173—175 | 1,0295 | 1,4330 | — | — |
| Пропилтрихлорсилан $C_3H_7SiCl_3$ | 123—125 | 1,1888 | 1,4312 | — | — |
| Бензилдипропилхлорсилан* $(C_6H_5-CH_2)(C_3H_7)_2SiCl$ | 124—125/7 | 0,9845 | 1,5157 | — | — |
| Нафтилдипропилхлорсилан* $(C_{10}H_7)(C_3H_7)_2SiCl$ | 152—154/5 | 1,0622 | 1,5640 | 12,73 | 12,83 |
| Дибензилпропилхлорсилан* $(C_6H_5-CH_2)_2(C_3H_7)SiCl$ | 176—178/6 | — | 1,5520 | 13,09 | 12,3 |
| Нафтилбензилпропилхлорсилан* $(C_{10}H_7)(C_6H_5-CH_2)(C_3H_7)SiCl$ | 209—210/6 | 1,1212 | 1,6010 | 9,20 | 10,93 |
| Динафтилпропилхлорсилан* $(C_{10}H_7)_2(C_3H_7)SiCl$ | 276—279/8 | — | — | 9,70 | 9,84 |
| Бензилпропилдихлорсилан* $(C_6H_5-CH_2)(C_3H_7)SiCl_2$ | 96—98/6 | 1,1120 | 1,5158 | 30,50 | 30,46 |
| Нафтилпропилдихлорсилан* $(C_{10}H_7)(C_3H_7)SiCl_2$ | 146—148/7 | 1,2108 | 1,5920 | 25,78 | 26,39 |

* Силикогалогенид получен впервые.

Таблица 2

Свойства нафтилсиланов

| Нафтилсиланы | Т. кип. в °/мм | Т. пл. в ° | Т. заст. в ° | d_4^{20} | n_D^{20} | Выход в % | Найдено % | | | Вычислено % | | |
|--|----------------|------------|--------------|------------|------------|-----------|-----------|------|------|-------------|------|------|
| | | | | | | | C | H | Si | C | H | Si |
| α -C ₁₀ H ₇ Si(C ₃ H ₇) ₃ | 167—168/7 | — | —40, стекло | 0,9627 | 1,5512 | 51 | — | — | 9,28 | — | — | 9,85 |
| (α -C ₁₀ H ₇) ₂ Si(C ₃ H ₇) ₂ | 203—206/5 | +33 | — | — | — | 38,8 | 83,37 | 7,55 | 7,32 | 84,8 | 7,60 | 7,60 |
| (α -C ₁₀ H ₇) ₃ SiC ₃ H ₇ | — | +171 | — | — | — | 44,0 | 87,52 | 6,22 | 6,26 | 87,62 | 6,19 | 6,19 |
| (α -C ₁₀ H ₇)(<i>n</i> -C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄)Si(C ₃ H ₇) ₂ | 193—195/5 | — | +3 | 1,0119 | 1,5985 | 65,7 | 82,50 | 8,72 | 8,22 | 83,14 | 8,43 | 8,43 |
| (α -C ₁₀ H ₇)(C ₆ H ₅ -CH ₂)Si(C ₃ H ₇) ₂ | 208—210/6 | — | 50 | — | 1,5970 | 51,2 | — | — | 7,83 | — | — | 8,43 |
| α -C ₁₀ H ₇) ₂ Si(<i>n</i> -C ₆ H ₄ -CH ₃)(C ₃ H ₇) ₂ | — | +126 | — | — | — | 49,2 | 86,63 | 6,72 | 6,74 | 86,52 | 6,74 | 6,74 |
| α -C ₁₀ H ₇)(C ₆ H ₅ -CH ₂)(<i>n</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄)SiC ₃ H ₇ | 235—238/6 | — | +27 | — | 1,6260 | 36,9 | 85,18 | 7,34 | 7,28 | 85,28 | 7,36 | 7,36 |

достаточно высоки, но все же ниже, нежели соответственных нафтил-бутилсиланов, что свидетельствует о том, что оптимальные выходы достигаются в случае этих последних. В случае синтеза (α -C₁₀H₇)₃SiC₃H₇, который вообще может быть получен лишь Li-органическим синтезом, выход резко падает, очевидно, ввиду трудностей постановки у Si трех таких пространственно трудных радикалов, как α -C₁₀H₇. При замене одного α -нафтила радикалами *n*-C₆H₄·CH₃ или CH₂·C₆H₅ резко повышаются выходы соответственных динафтилсиланов, а при замене двух нафтильных радикалов, кроме того, значительно снижаются и температуры застывания α -нафтилсиланов.

Несимметричный четырехкольчатый силан — α -нафтилбензилтолилпропилсилан, несмотря на свой высокий молекулярный вес, оказался высококипящей жидкостью, терявшей подвижность при 27°. Он сразу получился в виде индивидуального силана, тогда как при Mg-органическом синтезе несимметричных силанов из арилалкоксисиланов большие трудности представляет замещение последней алкокси-группы, обычно требующее повторного проведения синтеза.

1. α -нафтил-*n*-трипропилсилан. К 2,1 г Li в 60 мл эфира было добавлено 30,7 г α -C₁₀H₇Br и по охлаждении реакционной смеси 19,25 г трипропилхлорсилана. Смесь кипятилась в течение часа, затем эфир отгонялся и продукт нагревался в течение 5 час. до 170—180°. Комплекс разлагался сначала метиловым спиртом, затем 30% уксусной кислотой. Продукт реакции экстрагировался эфиром, эфир промывался водой и 5% содой. После отгонки эфира фракционировкой было выделено 14,5 г силана.

2. Ди- α -нафтилдипропилсилан. Получался из α -нафтиллития и дипропилдихлорсилана в описанных выше условиях.

3. Три- α -нафтилпропилсилан получался из α -нафтиллития и пропилтрихлорсилана в тех же условиях, с тем отличием, что после отгонки эфира была добавлена фракция керосина с т. кип. 190—200° и кипячение при 200° продолжалось 6 час.

4. α -нафтилбензидипропилсилан получался в тех же усло-

виях, как и три- α -нафтилпропилсилан, из α -нафтиллития и бензилдипропилхлорсилана. К продукту реакции здесь оказался примешанным динафтил, который был отделен вымораживанием.

5. α -нафтил-*n*-толилдипропилсилан. Синтезировался из *n*-толиллития и α -нафтилдипропилхлорсилана. Смесь по отгонке эфира нагревалась до 120° без добавления керосина.

6. Ди- α -нафтил-*n*-толилпропилсилан. Получался из *n*-толиллития и ди- α -нафтилпропилхлорсилана. Синтез проводился, как указано выше. По отгонке эфира продукт кипятился в течение 8 час. в керосиновой фракции с т. кип. 180—200°. Силан перекристаллизовывался из спирта.

7. α -нафтил-*n*-толилбензилпропилсилан. Синтезировался из *n*-толиллития и α -нафтилбензилпропилхлорсилана в условиях синтеза № 6.

Все впервые полученные и представленные в табл. 1 хлорсиланы синтезировались по реакции Гриньяра взаимодействием соответственных реагентов с пропилтрихлорсиланом или с дипропилдихлорсиланом.

Поступило
24 IV 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Д. Петров и В. С. Чугунов, ДАН, 73, № 2 (1950); 77, № 5 (1951).
² К. А. Кочешков и Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений, V ч., изд. АН СССР, 1949, стр. 113. ³ Bygden, Inaugural Diss., Upsala, Sweden, 1946.