

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

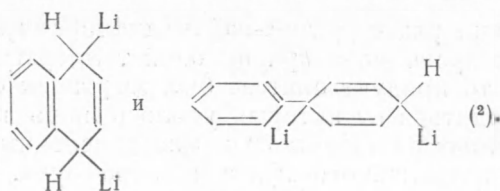
**СИНТЕЗ 1,4-ДИТРИАЛКИЛСИЛИЛ-1,4-ДИГИДРОНАФТАЛИНОВ,
МОНО- И ДИТРИАЛКИЛСИЛИЛГИДРОКСЕНИЛОВ
И ТЕТРА- α -НАФТИЛСИЛАНА**

Недавно нами ⁽¹⁾ был описан синтез через дилитий-производные дигидроантрацена симметричных 9,10-дитриалкилсиллил-9,10-дигидроантраценов и моно-9-триалкилсиллил-9,10,10-тригидроантраценов. Было также отмечено, что при синтезе несимметричных соединений указанного типа получается смесь монозамещенного и смешанного дизамещенного гидроантраценов.

В настоящем исследовании нами был синтезирован 9-триметилсиллил-10-триэтилсиллил-9,10-дигидроантрацен; наряду с ним получился и 9-триэтилсиллил-9,10,10-тригидроантрацен, отделить который простой вакуумной разгонкой не удалось. Эти соединения удалось разделить и получить в чистом виде только при помощи молекулярной дистилляции*. Этим же путем был выделен в индивидуальном состоянии и полученный ранее ⁽¹⁾ 9-триэтилсиллил-10-трибутилсиллил-9,10-дигидроантрацен.

Закончив исследование по синтезу моно- и дитриалкилсиллилгидроантраценов, мы решили распространить эту реакцию также и на другие ароматические углеводороды.

Как известно, подобно антрацену, нафталин и дифенил реагируют с литием, образуя производные типа ⁽²⁾.



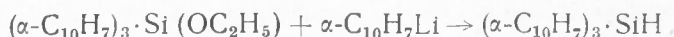
Мы получили эти дилитиевые производные и исследовали реакции конденсации их с различными триалкилгалоидсиланами. Интересно отметить, что в то время как дилитийнафталин давал дитриалкилсиллилнафталины и с триметилхлорсиланом и с трибутилхлорсиланом, дилитийдифенил с триметилсиланом дал лишь монотриметилсилилдифенил, а с трибутилхлорсиланом получился дитрибутилсиллилдифенил.

Повидимому, этот результат объясняется большими пространственными трудностями в случае $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ и литийдифенила, нежели те, что имеют место при конденсации последнего с $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SiCl}$, вполне аналогично отмечавшемуся ранее ⁽³⁾ различию в поведении

* Молекулярная разгонка проводилась А. И. Майер в лаборатории Н. М. Жаворонкова.

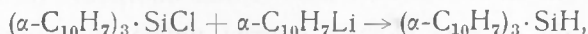
указанных алкилгаллоидсиланов при Mg-органическом синтезе $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ и $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{Si}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$. В результате $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ и не реагирует, по видимому, с атомом лития, экранированным фенильным радикалом.

Пространственные трудности, хотя и меньшие, чем при Mg-органическом синтезе, в самом деле имеют место и в случае Li-органического синтеза. Так например, А. Д. Петрову и В. С. Чугунову⁽⁴⁾ при помощи Mg удалось поставить к кремнию лишь два α -нафтильных радикала, и даже при помощи лития были поставлены лишь три, причем синтез тетра- α -нафтилсилана не удался и по схеме



был получен только три- α -нафтилсилан.

Столь же неудачной оказалась попытка синтезировать тетра- α -нафтилсилан и у Джильман и Бреннен⁽⁵⁾, получивших тот же три- α -нафтилсилан по схеме



в то время как тетра- β -нафтилсилан был ими легко и с выходом в 81% синтезирован из β -нафтиллития и SiCl_4 .

В преодолении пространственных трудностей имеет значение не только замена Mg более активным литием, но и хлора более активным фтором. Так например, нам⁽⁶⁾ удалось при замене $\text{SiCl}_4 - \text{SiF}_4$, даже при помощи Mg, поставить к кремнию три α -нафтильных радикала. Аналогичных результатов достиг Иборн⁽⁷⁾, который, проводя реакцию с SiF_3 , присоединил к кремнию по три таких пространственно трудных радикала, как изопропильный, циклогексильный и *о*-толильный.

В целях преодоления особенно высоких пространственных трудностей, с которыми приходится считаться при синтезе тетра- α -нафтилсилана, мы решили использовать одновременно оба фактора, служащие целям преодоления пространственных трудностей.

Была сделана увенчавшаяся успехом попытка синтезировать тетра- α -нафтилсилан по схеме



из полученного нами ранее⁽⁶⁾ ди- α -нафтилдифторсилана.

Так как синтез проводился при высокой температуре в среде кипящего керосина, то продукт синтеза был загрязнен смолообразными подмесьями, освободиться от которых удалось лишь при использовании метода хроматографии Цвета⁽⁸⁾ и многочисленных перекристаллизаций из смеси петролейного эфира и хлороформа. Тетра- α -нафтилсилан, полученный с выходом в 25%, представлял собой мелкие белые кристаллы с т. пл. 279—280°.

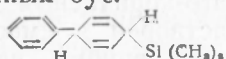
9,10-дигидро-9-триметилсиллил-10-триэтилсиланантрацен. Синтез проводился в описанных ранее условиях⁽⁴⁾. Из 20 г антрацена не вошло в реакцию 4 г, было получено 25,4 г смеси вышеуказанных кремнеуглеродородов с т. кип. 215—220° при 6 мм; d_4^{20} 1,016; n_D^{20} 1,5778. Смесь была разогнана молекулярной дестилляцией при 10⁻⁴ мм. I фракция (моносилан) была отобрана при температуре бани 130—140° в количестве 8 г. II фракция (дисилан) была отобрана при температуре бани 140—150° в количестве 14,6 г (выход 35,6%); d_4^{20} 1,0011; n_D^{20} 1,5725.

Найдено %: Si 14,48
C₂₃H₃₄Si₂. Вычислено %: Si 15,30

9,10-дигидро-9-трибутилсилил-10-триэтилсилилантрацен. Условия синтеза и свойства смеси силанов были приведены ранее (1). Смесь разгонялась молекулярной дестилляцией при 10^{-4} мм. Дисилан был отобран при температуре бани $150-160^\circ$; d_4^{20} 0,9748; n_D^{20} 1,5521.

Найдено %: Si 10,9
 $C_{32}H_{52}Si_2$. Вычислено %: Si 11,3

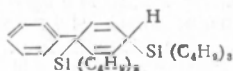
Синтез 1,4-дитриалкилсилил-1,4-дигидронафталинов и моно- и дитриалкилсилилгидроксенилов. Литий-производные нафталина и дифенила (и особенно последнего) получают гораздо труднее соответственных производных антрацена. Так например, и после двух дней встряхивания дифенила с литием реакция не начиналась. Чтобы заставить реакцию начаться, мы всегда реакционную смесь перед встряхиванием нагревали на водяной бане. Встряхивание продолжалось в течение 14—15 дней, после этого прибавлялся триалкилгалоидсилан, реакционная смесь вновь нагревалась на водяной бане и затем встряхивалась еще 6—10 час. Д. Н. Андреев (9) указывает, что нафталин не реагирует с литием даже после 24-часового встряхивания. Реакция начиналась у него только после добавления галоидалкила. Нам же всегда удавалось получать дилитийдигидронафталин до добавления алкилгалоидсилана тем, что мы, как и в случае дифенила, нагревали реакционную смесь на водяной бане. Кроме того, как оказалось, существенным фактором, облегчающим начало реакции образования литий-производных указанных ароматических углеводородов, является добавление стеклянных бус.

1,4-дигидро-1-триметилсилилксенил 

В склянку на 250 мл загружалось 20 г дифенила и 5 г лития, 100 мл абсолютного эфира, стеклянные бусы. Реакционная смесь нагревалась на водяной бане. Затем она встряхивалась на качалке в течение 14 дней. По окончании встряхивания при охлаждении до обесцвечивания раствора было прилито 30 г $(CH_3)_3SiCl$. Смесь нагревалась еще 1 час на водяной бане и встряхивалась 6 час. Продукт разложен водой и эфирный слой отделен. По отгонке эфира в количестве 10,3 г выделился не вошедший в реакцию дифенил. Разгонкой выделено 7,6 г продукта с т. кип. $173-178^\circ$ (выход 44,8% на вошедшие в реакцию 11,5 г дифенила); d_4^{20} 0,9672; n_D^{20} 1,5538.

Найдено %: Si 12,60
 $C_{16}H_{20}Si$. Вычислено %: Si 12,30

1-моногидро-1,4-дистрибутилсилилксенил



Реакция проводилась, как описано выше. Продукт, фракция с т. кип. $218-220^\circ$ при 20 мм, был получен с выходом в 54,6%; d_4^{20} 0,8692; n_D^{20} 1,4771.

Найдено %: Si 10,0
 $C_{26}H_{64}Si$. Вычислено %: Si 10,1

Свойства дитриалкилсилилдигидронафталинов, получавшихся с выходом 40—60%, представлены в табл. 1.

Тетра- α -нафтилсилан. Li- α -нафтил был получен из 30 г нафталина и 3 г Li. К нему было прилито 7 г растворенного в эфире $(\alpha-C_{10}H_7)_2SiF_2$. Наблюдалось разогревание. Затем смесь нагревалась

Таблица 1

	Т. кип. в ° и давл. в мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	Т-ра поте- ри подвиж- ности в °	Анализ
1,4-дитриметилсиллил- 1,4-дигидронафталин	152—155/10	0,9444	1,5329	—30	Найдено %: С 69,39; Н 9,47; Si 20,13. $C_{16}H_{26}Si_2$. Вычислено %: С 70,01; Н 9,55; Si 20,44
1,4-дитриэтилсиллил- 1,4-дигидронафталин	157—160/3 (320—328° под атм. давл.)	0,9319	1,5163	—37	Найдено %: Si 15,91. $C_{22}H_{36}Si_2$. Вычислено %: Si 15,64
1,4-дибутилсиллил- 1,4-дигидронафталин	250—253/12	0,9057	1,5096	—42	Найдено %: С 77,87; Н 11,76; Si 9,95. $C_{34}H_{62}Si_2$. Вычислено %: С 77,56; Н 11,79; Si 10,6

2 часа на водяной бане и 25 час. с фракцией 230—250° керосина на масляной бане. По охлаждении был добавлен эфир и продукт реакции разложен водой. По отгонке эфира нафталин отделялся перегонкой с паром. Остаток кипятился в смеси петролейного эфира и хлороформа. Нерастворившаяся часть была отфильтрована и после перекристаллизации из горячего бензола она имела т. пл. 224° и оказалась $(\alpha-C_{10}H_7)_3SiF$. Фильтрат после упаривания выделил коричневого цвета осадок, который и после 11-кратной перекристаллизации имел желтовато-коричневый цвет и т. пл. 100—110°. Тогда этот продукт был растворен в смеси петролейного эфира и хлороформа и пропущен через трубку, набитую Al_2O_3 . Промывание проводилось этой же смесью. Было отобрано 14 фракций. Во фракциях 5—11 выделялись кристаллы желтоватого цвета. Во фракциях 6—7 кристаллы были почти белого цвета и имели т. пл. 271—272°. После двух перекристаллизаций они имели т. пл. 279—280°. Было выделено чистых кристаллов 2,9 г, что составляет выход 24,8%.

Найдено %: С 89,20; 89,19; Н 5,49; 5,29; Si 5,03; 5,01
 $C_{40}H_{28}Si$. Вычислено %: С 89,51; Н 5,26; Si 5,23

Поступило
29 XII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Д. Петров, Т. И. Чернышева, ДАН, 84, 515 (1952). ² К. А. Кочешков, Т. В. Галалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений, 1, 1949, стр. 92. ³ А. Д. Петров, В. С. Чугунов, ДАН, 73, № 2, 323 (1950). ⁴ А. Д. Петров, В. С. Чугунов, ДАН, 77, № 5, 815 (1951). ⁵ Н. Gilman, С. Вранпел, J. Am. Chem. Soc., 72, 4280 (1950); 73, 4641 (1951). ⁶ А. Д. Петров, Т. И. Чернышева, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 820 (1951). ⁷ С. Eaborn, J. Chem. Soc., London, 2840 (1952). ⁸ Реакции и методы исследования органич. соединений, т. 1, ст. Н. А. Фукс, 1951, стр. 179. ⁹ Д. Н. Андреев, ЖОХ, 17, 1645 (1947).