

Е. А. ЧЕРНЫШЕВ и Л. Г. КОЖЕВНИКОВА

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ЛИТИЯ К α -ТРИАЛКИЛСИЛИЛНАФТАЛИНАМ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 15 V 1954)

Хорошо изучено присоединение лития с образованием дилитийдигидропроизводных к антрацену, нафталину, бифенилу и другим подобным соединениям (¹⁻⁵). К антрацену литий присоединяется легко и с большой скоростью; для количественного присоединения лития к нафталину и бифенилу требуются уже сотни часов, причем реакция начинается лишь при нагревании.

При исследовании свойств α -триалкилсилилнафталинов нами было обнаружено, что наличие триалкилсилильного заместителя во много раз увеличивает скорость присоединения лития к нафталину: уже через несколько секунд после прибавления кремнеуглеводорода к мелко нарезанному литию в эфире появляется характерное малиновое окрашивание, причем реакция проходит со значительным выделением тепла.

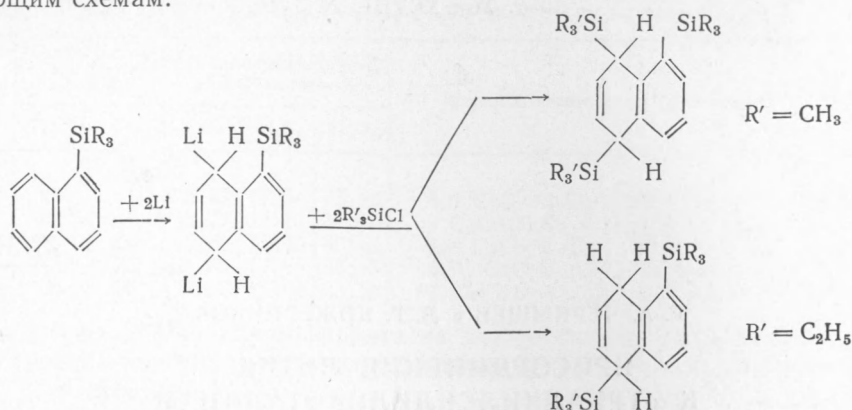
Легкость присоединения лития к триалкилсилилнафталинам побудила нас исследовать синтетические возможности получающегося литиевого производного. Как оказалось, при реакции дилитиевого производного α -триметилсилилнафталина с триметилхлорсиланом образуется трис-(триметилсилил)-дигидронафталин. В то же время при реакции этого же дилитиевого производного с триэтилхлорсиланом реагирует лишь один атом лития и образуется (триметилсилил)-(триэтилсилил)-дигидронафталин. При взаимодействии дилитиевого производного α -триэтилсилилнафталина с триэтилхлорсиланом также реагирует лишь один атом лития и образуется бис-(триэтилсилил)-дигидронафталин, даже при длительном нагревании на кипящей водяной бане.

Различие свойств бис-(триэтилсилил)-дигидронафталина, полученного нами и заведомого 1,4-бис-(триэтилсилил)-1,4-дигидронафталина показало, что литий присоединяется к кольцу, не имеющему заместителя. Этот вывод подтвержден также различием инфракрасных спектров этих соединений*.

Для выяснения, в каком же положении (5 или 8) находится вторая триэтилсилильная группа, нами была предпринята попытка дегидрирования бис-(триэтилсилил)-дигидронафталина. Дегидрирование проводилось элементарной серой в открытом сосуде при 250—270°. Реакция прошла успешно и был получен бис-(триэтилсилил)-нафталин, при взаимодействии которого с бромной водой образовался 1,5-дибромнафталин. При дегидрировании в тех же условиях трис-(триметилсилил)-дигидронафталина прошло отщепление одной триметилсилильной группы и образовался 1,4-бис-(триметилсилил)-нафталин (взаимодействие с бромной водой привело к 1,4-дибромнафталину).

* Спектральный анализ проведен Ю. П. Егоровым.

Таким образом, оказалось, что описанные реакции проходят по следующим схемам:



Присоединение триэтилсилильной группы в положение 5, а не 8 объясняется, повидимому, пространственными затруднениями, вызываемыми триалкилсилильной группой, находящейся в положении 1.

Было проведено несколько реакций дилитиевых производных α -триметилсилил- и α -триэтилсилилнафталина с карбонильными соединениями — уксусным и масляным альдегидами, метилэтилкетон и метилбутилкетон. Во всех случаях в реакцию вступал лишь один атом лития и были получены 5-триалкилсилил-1,4-дигидронафтил-ди (моно) алкилкарбонилы.

Экспериментальная часть

1. Получение 1,4-дилитий-5-триметилсилил-1,4-дигидронафталина (I). В склянку емкостью 0,5 л помещалось 14 г (2 моля) мелко нарезанного лития, 50 мл бензола и 50 мл эфира. Затем при энергичном охлаждении добавлялось 40 г (0,2 моля) α -триметилсилилнафталина. Склянка закрывалась корковой пробкой и встряхивалась на качалке 30 час. Титрование показало 85% присоединение лития к α -триметилсилилнафталину. Реакция может проводиться также в обычной трехгорловой колбе с мешалкой и обратным холодильником (в атмосфере азота).

В тех же условиях проводилось присоединение лития к α -триэтилсилилнафталину.

2. Взаимодействие I с триметилхлорсиланом и триэтилхлорсиланом. К I, полученному из 30 г α -триметилсилилнафталина, добавлялось 40 г (CH₃)₃SiCl, и склянка встряхивалась на качалке 40 час. Полученная смесь разлагалась водой, эфирный слой высушивался и разгонялся. При разгонке выделено 24,3 г 1,4,5-трис-(триметилсилил)-1,4-дигидронафталина, выход 54%; т. кип. 150—153°/11 мм; n_D^{20} 1,5270; d_4^{20} 0,9521; MR_D 111,73, выч. 112,64.

Найдено %: C 65,59; 65,50; H 9,52; 9,53; Si 24,19; 24,24
C₁₉H₃₄Si₃. Вычислено %: C 65,60; H 10,13; Si 24,27

В тех же условиях при взаимодействии I с триэтилхлорсиланом получен 1-триэтилсилил-5-триметилсилил-1,4-дигидронафталин, выход 64,6%; т. кип. 203—207°/15 мм; n_D^{20} 1,5292; d_4^{20} 0,9454; MR_D 102,79, выч. 102,39.

Найдено %: C 72,91; 72,86; H 10,54; 10,34; Si 15,56; 14,74
C₁₉H₃₂Si₂. Вычислено %: C 72,38; H 9,84; Si 17,7

3. Взаимодействие 1,4-дилитий-5-триэтилсилил-1,4-дигидронафталина с триэтилхлорсиланом. К дилитиевому

Полученный карбинол	Т. кип. в °С	мм рт. ст.	$^{20}n_D$	$^{20}d_D$	Выход в %	% гидроксильных групп		Элементарный анализ						Исходный α -триалкил- силилнафталин	Исходное кар- бонильное соединение
						найд.	выч.	найдено			вычислено				
								C	H	Si	C	H	Si		
5-триметилсил-1,4-ди- гидронафтилметилкар- бинол $C_{15}H_{22}SiO$	186—189	5	1,5658	1,0400	37	7,9	6,8	73,85	8,82	10,86	73,17	8,94	11,38	$\alpha = (CH_3)_3SiC_{10}H_7$	CH_3CHO
5-триметилсил-1,4-ди- гидронафтилпропил- карбинол $C_{17}H_{26}SiO$	190—193	4	1,5473	0,9978	38	6,9	6,2	73,56	8,74	10,94	74,71	9,82	10,22	"	C_3H_7CHO
5-триметилсил-1,4-ди- гидронафтилметил- этилкарбинол $C_{17}H_{26}SiO$	202—205	4	1,5479	1,0101	39	7,0	6,2	75,15	9,75	10,02	74,71	9,82	10,22	"	$CH_3COC_2H_5$
5-триметилсил-1,4-ди- гидронафтилметилбу- тилкарбинол $C_{19}H_{30}SiO$	194—198	4	1,5398	0,9804	46	6,1	5,6	75,90	9,80	9,48	75,49	9,93	9,27	"	$CH_3COC_4H_9$
5-триэтилсил-1,4-ди- гидронафтилметилкар- бинол $C_{18}H_{28}SiO$	198—202	4	1,5610	1,0303	34	6,7	5,9	75,04	10,43	9,68	74,94	9,76	9,76	$\alpha = (C_2H_5)_3SiC_{10}H_7$	CH_3CHO
5-триэтилсил-1,4-ди- гидронафтилпропил- карбинол $C_{20}H_{32}SiO$	194—196	4	1,5487	0,9942	47	6,5	5,4	75,94	10,12	8,74	75,57	10,18	8,86	"	C_3H_7CHO
5-триэтилсил-1,4-ди- гидронафтилметил- этилкарбинол $C_{20}H_{32}SiO$	216—218	4	1,5472	1,0029	27	6,2	5,4	75,15	10,27	8,45	75,57	10,18	8,86	"	$CH_3COC_2H_5$
5-триэтилсил-1,4-ди- гидронафтилметилбу- тилкарбинол $C_{22}H_{36}SiO$	218—220	2	1,5392	0,9808	42	5,3	4,9	76,87	10,32	8,24	76,68	10,46	8,14	"	$CH_3COC_4H_9$

424

производному, полученному из 44 г α -триэтилсилилнафталина, прибавлено 52 г $(C_2H_5)_3SiCl$. Эфир отогнан и смесь нагревалась 5 час. на кипящей водяной бане. После обычной обработки и разгонки получено 17,4 г 1,5-бис-(триэтилсил)-1,4-дигидронафталина, выход 19,5%; т. кип. 237—240°/4 мм; n_D^{20} 1,5438; d_4^{20} 0,9550; MR_D 118,67, выч. 118,21.

Найдено %: C 73,90; 73,92; H 10,64; 10,53; Si 16,06; 15,83
 $C_{22}H_{38}Si_2$. Вычислено %: C 73,95; H 10,61; Si 15,44

4. Дегидрирование 1,4,5-трис-(триметилсил)-1,4-дигидронафталина (II) и 1,5-бис-(триэтилсил)-1,4-дигидронафталина (III). В круглодонную колбу с обратным холодильником помещалось 10 г II и 1,2 г порошкообразной серы и смесь нагревалась 25 час. при 240—250°. Затем добавлялось 3 г порошка меди и нагревание продолжалось еще 6 час. После охлаждения осадок отфильтровывался, фильтрат промывался водой, высушивался и разгонялся. Выделено 7,0 г 1,4-бис-(триметилсил)-нафталина (IV), выход 89%; т. кип. 294—296°; n_D^{20} 1,5560; d_4^{20} 0,9710; MR_D 90,04, выч. 89,72.

Найдено %: C 70,25; 70,32; H 8,80; 8,72; Si 20,96; 20,84
 $C_{16}H_{24}Si_2$. Вычислено %: C 70,58; H 8,83; Si 20,59

При расщеплении IV нагреванием с бромной водой выделены кристаллы 1,4-дибромнафталина, т. пл. 78—80° (из спирта). Депрессии с заведомым 1,4-дибромнафталином не наблюдалось.

Найдено %: Br 55,1; 55,3
 $C_{10}H_6Br_2$. Вычислено %: Br 55,9

Дегидрирование III в тех же условиях привело к 1,5-бис-(триэтилсил)-нафталину (V), выход 40%; т. кип. 219—222°/6 мм; n_D^{20} 1,5518; d_4^{20} 0,9626; MR_D 118,13, выч. 117,50.

Найдено %: C 74,42; 74,56; H 10,17; 10,13; Si 16,20; 16,03
 $C_{22}H_{36}Si_2$. Вычислено %: C 74,16; H 10,11; Si 15,73

При расщеплении бромной водой V получен 1,5-дибромнафталин, т. пл. 129—129,5° (из спирта), не дававший депрессии с заведомым 1,5-дибромнафталином.

Найдено %: Br 54,9; 55,2
 $C_{10}H_6Br_2$. Вычислено %: Br 55,9

5. Взаимодействие I с ацетальдегидом. К I, полученному из 40 г (0,2 моля) α -триметилсилилнафталина, при энергичном перемешивании в течение 1,5 час. добавлялось 17,0 г (0,4 моля) ацетальдегида. Смесь перемешивалась 5 час. при 30—40°, после чего разлагалась водой. Эфирный слой отделялся и высушивался. При разгонке выделено 8,3 г 5-триметилсил-1,4-дигидронафтилметилкарбинола, выход 37%, т. кип. 186—189°/5 мм; n_D^{20} 1,5658; d_4^{20} 1,0400; MR_D 77,20, выч. 76,64. Определение процента гидроксильных групп по Церевитинову: найдено %: OH 7,9; вычислено %: OH 6,8.

Найдено %: C 73,85; 73,86; H 8,82; 8,74; Si 10,86; 10,94
 $C_{16}H_{22}SiO$. Вычислено %: C 73,17; H 8,94; Si 11,38

Остальные реакции I с карбонильными соединениями проводились в тех же условиях. Результаты опытов представлены в табл. 1.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
6 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ К. А. Кочешков, Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений, I, Изд. АН СССР, 1949. ² Д. Н. Андреев, ЖОХ, 17, 1645 (1947). ³ Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 619 (1946). ⁴ А. Д. Петрова, Т. И. Чернышева, ДАН, 84, 515 (1952). ⁵ А. Д. Петров, Т. И. Чернышева, ДАН, 89, 73 (1953).