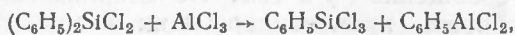


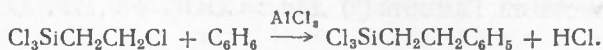
Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ, Е. А. ЧЕРНЫШЕВ
и И. А. КУЛИШ

АЦИЛИРОВАНИЕ ПО ФРИДЕЛЮ И КРАФТСУ ТРИМЕТИЛБЕНЗИЛСИЛАНА

Как алкилирование, так и ацилирование в присутствии AlCl_3 долгое время считались неосуществимыми в ряду арилсиланов. Эвисон и Киппинг (1) при попытке алкилирования дифенилдихлорсилана бромистым этилом выделили лишь фенилтрихлорсилан, четыреххлористый кремний и этилбензол, т. е. реакция прошла по схеме:

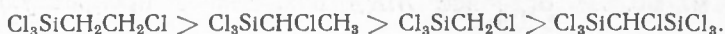


Б. Н. Долговым и О. К. Паниной (2) была детально изучена реакция ацилирования триэтилфенилсилана хлорангидридами кислот в присутствии AlCl_3 . Но ими, также вследствие разрыва связи $\text{Si} - \text{C}_{\text{фенил}}$, были получены лишь кетоны, не содержащие кремния. А. Я. Якубович и Г. В. Моцарев (3) установили, что разрыв связи $\text{Si} - \text{C}_{\text{фенил}}$ под влиянием хлористого алюминия проходит количественно уже при комнатной температуре. Казалось, таким образом, что реакции алкилирования и ацилирования к арилсиланам действительно неприменимы. Однако недавно Вагнер, Бэйли, Пайнс, Дэнкел и Мак Интайр (4) показали, что алифатические кремнегалогениды, содержащие трихлорсилильную группу (α - и β -хлорэтилтрихлорсиланы), способны алкилировать бензол в присутствии хлористого алюминия



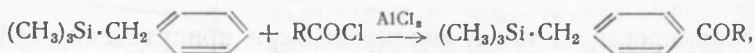
Здесь не происходит разрыва связи кремний — углерод, очевидно, потому, что между кремнием и фенильным радикалом становится алифатический мостик.

А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко и Е. А. Чернышев (5) провели алкилирование не только бензола, но и толуола и хлорбензола различными α - и β -кремнегалогенидами, а также исследовали относительную подвижность в этой реакции галогена, стоящего при углероде, в зависимости от строения кремнегалогенида. Было установлено, что, по сравнению с α -галогенидами, β -кремнегалогениды отличаются в реакциях алкилирования чрезвычайно высокой реакционной способностью. β -хлорэтилтрихлорсилан в присутствии AlCl_3 алкилировал бензол и толуол с выходами 55—65% уже при комнатной температуре и без β -распада. По активности в реакции Фриделя и Крафтса исследованные кремнегалогениды были расположены в ряд:

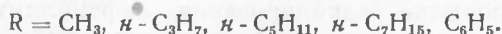


Было установлено, что AlCl_3 не вызывает разрушения связи $\text{Si}-\text{C}$ ни в исходных кремнегалогенидах, ни в полученных бензил- и α - и β -фенилэтилтрихлорсиланах. Однако удаление AlCl_3 после реакции хлорокисью фосфора резко сокращает смолообразование при перегонке и повышает выход целевого продукта.

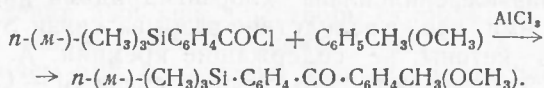
Учитывая указанное наблюдение об отсутствии разрыва связи кремний — углерод при наличии между кремнием и ароматическим кольцом алифатического мостика, а также наблюдение Гильмана и Маршалла ⁽⁶⁾, показавших, что связь $\text{Si}-\text{C}_{\text{бензил}}$ не разрывается под действием HCl , мы решили в настоящем исследовании взять триметилбензилсилан в качестве объекта для проведения реакции ацилирования хлорангидридами кислот. Наши предположения полностью оправдались. Ацилирование различными по молекулярному весу хлорангидридами жирных и ароматических кислот прошло успешно и с выходами 33—65% было синтезировано пять кремнесодержащих кетонов:



где



Настоящее исследование было уже в основных чертах завершено, когда появилось сообщение ⁽⁷⁾ о том, что американские исследователи ту же задачу синтеза кремнесодержащих и ароматических кетонов реакцией ацилирования по Фриделю и Крафтсу решили по иной схеме, а именно конденсацией хлорангидрида триметилсилилбензойной кислоты с ароматическими углеводородами и их производными (толуол, анизол)



В этом случае связь $\text{Si}-\text{C}$ также не разрывается, потому что здесь кремний связан не с чисто углеводородным радикалом фенилом,

а с фенилом, в котором в n - и m -положении находятся группы $-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$

или $-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$, укрепляющие связь $\text{Si}-\text{C}_{\text{арил}}$. Действительно, так

называемая константа Гаммета ⁽⁸⁾ для $n\text{-COOH} + 0,778$, для $n\text{-CH}_3\text{CO}-$ 0,874; подобный же порядок имеют и другие группы типа $-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{X} \end{smallmatrix}$.

Связь же $\text{Si}-\text{C}_{\text{арил}}$ не расщепляется, если у заместителя, входящего в арил, константа Гаммета $> +0,4$ ⁽⁹⁾.

Итак, синтез кремнесодержащих кетонов реакцией ацилирования в присутствии AlCl_3 может быть осуществлен в случае повышения прочности связи $\text{Si}-\text{C}_{\text{арил}}$, что достигается или введением алифатического мостика между Si и арилом, или введением в ароматический радикал заместителей с константой Гаммета выше 0,4.

Свойства и выходы полученных нами кетонов приводятся в табл. 1. Отметим, что во всех случаях найденная молекулярная рефракция была приблизительно на 2 единицы выше, нежели рассчитанная по Варрику ⁽¹⁰⁾. Следовательно, для данного класса соединений следует

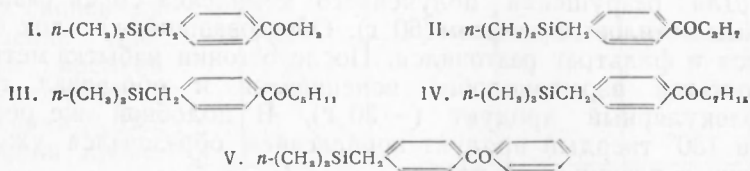
ввести поправку и считать рефракцию группы $\left[\text{Si}-\text{CH}_2-\langle\text{C}_6\text{H}_5\rangle-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right]$ равной 36,77 мл/моль. Тогда все MR_D показывают прекрасную сходи-

мость. Было установлено, что в полученных кетонах связь Si — C не разрушается AlCl_3 даже при 150° . Положение силиконеопентильной группы в кетонах определялось окислением, причем была выделена лишь терефталевая кислота. Таким образом, в реакциях ацилирования силиконеопентильная группа, так же как и алкильные заместители, направляет в *n*-положение.

Таблица 1

№№ формул	Т. кип. °С	Давле- ние, мм рт. ст.	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в % на всту- пивш. в реак- цию	MR_D			Т. пл. 2,4-ди- нитро- фенил- гидра- зина, °С	Т. пл. оксима, °С
							найд.	по Вар- рику	рассч. с по- прав- кой		
I	142—144	15	—	1,5268	0,9621	41	65,79	63,78	65,80	207—208	88—89
II	175—178	21	—	1,5171	0,9442	33	74,99	73,04	75,06	150—152	Жидк.
III	152—153	4	—	1,5104	0,9285	54	84,36	82,30	84,32	133—134	76—77
IV	197—200	10	—	1,5060	0,9194	45	93,65	91,56	93,58	128—129	—
V	191—193	8	50—51,5	—	—	65	—	—	—	142—144	—

Формулы кетонов



Кроме ацилирования триметилбензилсилана, нами была предпринята попытка ацилирования также и трихлорбензилсилана. Реакция проводилась с AlCl_3 и хлорангидридом масляной кислоты при комнатной температуре или с ZnCl_2 при 130° . В обоих случаях кетонов выделить не удалось, а образовывались твердые смолистые высокомолекулярные продукты. Повидимому, между карбонильной группой образовавшихся здесь кетонов (реагирующей в энольной форме) и связью Si — Cl проходит реакция. Получающиеся продукты частичного гидролиза конденсируются частью по схеме силоксановых цепей, частью по кратным связям.

Возможность взаимодействия кетонов с хлорсиланами была проверена в контрольном опыте на примере реакции метилбутилкетона с диэтилдихлорсиланом.

n-силиконеопентилацетофенон. Было взято 41 г (0,25 мол.) триметилбензилсилана, 19,5 г (0,25 мол.) хлористого ацетила и 32,5 г (0,25 мол.) AlCl_3 . Реакция проводилась в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром. В колбу помещался весь кремнеуглеродород и 5 г AlCl_3 . 4 г хлористого ацетила прикапывались при перемешивании в течение 10 мин. Температура реакционной смеси поднималась при этом до $35\text{—}40^\circ$ и начиналось энергичное выделение HCl . Остальное количество хлористого ацетила и AlCl_3 прибавлялось малыми количествами после снижения температуры до $20\text{—}25^\circ$. Приливание хлорангидрида заняло около 3 час. Реакционная смесь была разложена водой, экстрагирована эфиром и высушена. Разгонкой выделено 12,8 г три-

метилбензилсилана и 14,5 г кетона с т. кип. 142—144° при 15 мм, n_D^{20} 1,5268, d_4^{20} 0,9621.

Найдено %: С 70,76; Н 8,14; Si 13,74
Вычислено %: С 70,15; Н 8,75; Si 13,60

Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 207—208°. Т. пл. оксима 88—89°. В аналогичных условиях синтезированы и другие кетоны II—V.

Анализ кетона V

Найдено %: С 76,29; Н 7,29; Si 9,21
Вычислено %: С 76,12; Н 7,46; Si 10,44

5 г кетона I нагревались до 150° с 5 г $AlCl_3$ в течение 5 час. Полученный комплекс разложен водой. Выделено 4,3 г кетона I. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 205°; т. пл. пробы смешения 204—205°.

Кетоны I, II и IV были окислены 20% HNO_3 в колбочке с обратным холодильником при кипячении. Во всех случаях выделена лишь терефталевая кислота, которая идентифицировалась по ее метиловому эфиру, т. пл. 139°. Проба смешения депрессии не дала.

Взаимодействие хлорангидрида масляной кислоты с трихлорбензилсиланом. Было взято 32,5 г (0,14 мол.) трихлорбензилсилана, 15,3 г (0,14 мол.) хлорангидрида масляной кислоты и 19,24 г (0,14 мол.) $AlCl_3$. Реакция проводилась в том же приборе, что и предыдущие. К $Cl_3SiCH_2\text{---}$ и $AlCl_3$ медленно приливался хлорангидрид кислоты. В общей сложности перемешивание продолжалось 38 час. Для разрушения полученного комплекса смесь разлагалась абсолютным метиловым спиртом (60 г). Образовавшийся осадок отфильтровывался и фильтрат разгонялся. После отгонки избытка метилового спирта остаток взрывоподобно вспенивался и образовал твердый высокомолекулярный продукт (~30 г). В подобной же реакции с $ZnCl_2$ при 130° твердый продукт конденсации образовался уже непосредственно в реакционной колбе.

Взаимодействие диэтилдихлорсилана с метилбутилкетонам. 255 г $CH_3COC_4H_9$ и 100 г $(C_2H_5)_2SiCl_2$ с несколькими граммами гидрохинона нагревались в течение 50 час. Наблюдалось выделение HCl . После отгонки не вступивших в реакцию продуктов в колбе осталось около 40 г темного цвета жидкости, не перегонявшейся до 200° при 10 мм.

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

Поступило
10 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. C. Evison, F. C. Kipping, J. Chem. Soc., 2774 (1931). ² Б. Н. Долгов, О. К. Панина, ЖОХ, 18, 1293 (1948). ³ А. Я. Якубович, Г. В. Моцарев, ЖОХ, 23, 771 (1953). ⁴ G. H. Wagner, D. L. Bailey et al., Ind. Eng. Chem., 45, No. 2, 367 (1953). ⁵ А. Д. Петров, Б. Ф. Миронов и др., ДАН, 97, № 4 (1954). ⁶ H. Gilman, F. Marschall, J. Am. Chem. Soc., 71, 2066 (1949). ⁷ R. Benkesser, H. Krysiak, ibid., 76, 599 (1954). ⁸ L. P. Hammet, Physical Organic Chemistry, N. Y. 1940. ⁹ R. Benkesser, H. Krysiak, J. Am. Chem. Soc., 75, 4528 (1953). ¹⁰ E. Warrick, ibid., 68, 2455 (1946).