

В. Д. Азатян

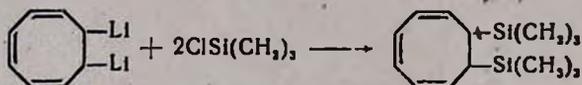
Синтез ди-(трисилил)-циклооктатриена

Дилитийциклооктатриен, легко получаемый действием металлического лития на циклооктатетраен [1], ранее был использован нами для синтеза производных циклооктатетраена. В частности, он был легко введен в реакцию с галоидалкилами и диметилсульфатом [2, 3], альдегидами [2], кетонами и хлорангидридами карбоновых кислот [2, 4] и другими реагентами [3]; были получены соответствующие углеводороды, двувторичные и двутретичные γ -гликоли, дикетоны и другие соединения циклооктатриенового ряда.

Нас заинтересовали также циклооктатриеновые соединения с кремневыми заместителями, с атомами кремния, присоединенными непосредственно к атомам углерода в кольце.

До последнего времени в литературе было описано присоединение хлорсиланов и различных силанов к ненасыщенным соединениям, в основном к ациклическим, и лишь к одному циклическому олефину — циклогексену [5].

Нами синтезирован ди-(триметилсилил)-циклооктатриен взаимодействием триметилхлорсилана с дилитийциклооктатриеном*:



К дилитийциклооктатриену, приготовленному из 31,2 г (0,3 моля) циклооктатетраена и 4,2 г (0,6 г-ат.) металлического лития в 200 мл абсолютного эфира в атмосфере азота, при комнатной температуре прибавлено в течение 45 минут при энергичном механическом перемешивании 52 г (0,6 моля — рассчитанное на 80%-ное образование дилитийциклооктатриена) триметилхлорсилана. Реакция протекает энергично, с самопроизвольным повышением температуры реакционной смеси до 33,5°. После дополнительного 2-часового перемешивания смесь оставлена на ночь; затем к ней прилито при перемешивании 75 мл воды. Эфирный слой просушен над безводным сульфатом натрия, эфир отогнан. Перегонкой остатка в вакууме получены 4,2 г смеси циклооктатетраена и циклооктатриенови две фракции зо-

* Нами сообщалось [6] лишь о его гидрировании, наряду с другими соединениями циклооктатриенового ряда, на скелетном никелевом катализаторе, без описания его синтеза.

Совсем недавно сообщалось о получении монокремневых производных циклооктана, циклооктена [7] и циклооктатриена [8], синтезированных взаимодействием циклооктена, циклооктадиена и циклооктатетраена с алкил- и трихлорсиланами в присутствии Pt—Al₂O₃ катализатора в автоклаве.

лотисто-желтого цвета жидкости, температура кипения которых отличалась на 8—9°;

а) 118—121°/8 мм; n_D^{20} 1,5015, 23,4 г, и

б) 127—129°/8 мм; n_D^{20} 1,5200, 11,3 г.

Выход обеих фракций составил 57,5% теоретического количества.

Элементарный анализ образца первой фракции:

Найдено %: С 66,91; Н 10,47; Si 21,91

$C_{14}H_{28}Si_2$. Вычислено %: С 67,11; Н 10,46; Si 22,42.

Предварительное кинетическое исследование гидрирования вещества на скелетном никелевом катализаторе при 25° и нормальном давлении [6] показало, что в этих условиях поглощается 2 моль-эквивалента водорода.

Строение ди-(триметилсилил)-циклооктатриена установлено сравнением его УФ- и ИК-спектров поглощения* с одноименными спектрами циклооктатриенов-1,3,6 и -1,3,5 [9] (рис. 1 и таблица), показавшим сходство спектров полученного соединения со спектрами триена-1,3,5, но не триена-1,3,6, а следовательно то, что полученное соединение является 7,8-ди-(триметилсилил)-циклооктатриеном-1,3,5 (рис. 1).

Рис. 1. Ультрафиолетовые спектры поглощения: 1—циклооктатриена-1,3,6, $\lambda_{\text{макс.}}$ 265, ϵ 2170; 2—циклооктатриена-1,3,5, очищенного через $AgNO_3$ -аддукт, $\lambda_{\text{макс.}}$ 265, ϵ 3600, $\lambda_{\text{мин.}}$ 225, ϵ 3190. Оба определены в циклогексане в качестве растворителя [9]; 3—ди-(триметилсилил)-циклооктатриена, $\lambda_{\text{макс.}}$ 300, $\epsilon_{\text{макс.}}$ 3751, $\lambda_{\text{мин.}}$ 239, ϵ 1825. Определен в *n*-гептане.

Анализ образца второй фракции был произведен через несколько дней после его перегонки и показал углерода на 1,15% меньше рассчитанного количества.

Найдено %: С 65,96; Н 10,24; Si 22,46.

Таблица 1

Сравнительная таблица ИК-спектров

Вещество	Полосы поглощения в μ							
	—	8,35	—	9,45	—	10,3 10,45	10,72	
	6,35	8,55	9,01	9,35	10,14	10,42	10,58	10,9
 —Si(CH ₃) ₂ —Si(CH ₃) ₂	6,35	8,58	~9,0	9,32	10,06	10,38	10,55	10,82

* УФ-спектр снят Н. Зарахани, ИК-спектр—Лопатиным в ИОХ АН СССР, которым автор выражает благодарность.

Очевидно, имело место поглощение кислорода воздуха веществом, как это установлено нами в случае диалкилциклооктатриенов [3].

Об этом более подробно мы надеемся сообщить в подготавливаемой для опубликования новой работе.

Институт органической химии
АН АрмССР .

Поступило 25 IX 1963

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel*, Lieb. Ann. **560**, 1 (1948).
2. *В. Д. Азатян*, ДАН СССР **98**, 403 (1954).
3. *В. Д. Азатян*, Материалы научной конференции институтов химии АН Азербайджанской, Армянской и Грузинской ССР, АН АрмССР, Ереван, 1962, 241.
4. *В. Д. Азатян, Р. С. Гюли-Кевхян*, ДАН АрмССР **20**, 81 (1951); Изв. АН АрмССР, ХН **14**, 451 (1961).
5. *P. D. George, M. Prober, J. R. Elliott*, Chem. Rev. **1958**, 1065; *Eaborn*, Organosilicon Compounds. London, 1960; *J. Shihara, W. F. Hoskyns, H. W. Post*, J. Org. Chem. **26**, 4000 (1961).
6. *В. Д. Азатян, Р. В. Гюли-Кевхян, Л. Д. Фрейдлин, Б. Д. Полковников*, Изв. АН АрмССР, ХН **10**, 55 (1957).
7. *R. M. Pike, P. M. McDonagh*, J. Chem. Soc. **1963**, 2831.
8. *R. M. Pike, P. M. McDonagh*, J. Chem. Soc. **1963**, 4058.
9. *A. C. Cope, F. A. Hochstein*, J. Am. Chem. Soc. **72**, 2515 (1950).