

Академик А. В. ТОПЧИЕВ и Н. С. НАМЕТКИН

ПРЯМОЙ СИНТЕЗ МЕТИЛБРОМСИЛАНОВ

Получение алкил-(арил)-галоидсиланов реакцией алкил-(арил)-галоида с металлическим кремнием впервые было описано в 1945 г. (1). В результате этой реакции получается смесь галоидных кремний-органических соединений с различным относительным содержанием галоида и органического радикала по следующим схемам:

1. $2RX + Si \rightarrow R_2SiX_2$;
2. $3RX + Si \rightarrow RSiX_3 + 2R$;
3. $3RX + Si \rightarrow R_3SiX + 2X$;
4. $2X_2 + Si \rightarrow SiX_4$;
5. $4RX + 2Si \rightarrow SiR_4 + SiX_4$.

В настоящей работе исследовалась реакция бромистого метила с металлическим кремнием в присутствии восстановленной меди.

Во время исполнения этой работы в печати появилось небольшое исследование (2), в котором авторы приводят краткое описание получения метилбромсиланов и их анализы.

Синтез метилбромсиланов. Бромистый метил пропускался через трубку со смесью металлического кремния (80%) и

восстановленной меди (20%). Предварительные опыты показали, что при температурах ниже 300° данная реакция протекает недостаточно энергично, поэтому систематические опыты проводились при температурах 320—360°. В табл. 1 даны выходы метилбромсиланов в зависимости от температуры.

Как видно из таблицы, лучшие выходы продукта реакции получались при температурах 330—340°; однако отклонение от этой температуры на 10° в ту или другую сторону не давало существенных изменений в выходе продукта реакции.

Таблица 1

Получение метилбромсиланов при разных температурах

Израсходовано бромистого метила в г	Т-ра серии опытов в град.	Продолжит. опытов в час.	Получено метилбромсиланов в г
1250	320—330	48	507,3
1250	330—340	57	569
1250	330—340	42	618
1120	350—360	48	486

Ход образования метилбромсиланов во времени при разных температурах

310—320°			320—330°			330—340°			350—360°		
Продол- жит. опы- тов в час.	Расход бромметила в г	Вес сырого продукта в г	Продол- жит. опытов в час.	Расход бром- метила в г	Вес сырого продукта в г	Продол- жит. опытов в час.	Расход бром- метила в г	Вес сырого продукта в г	Продол- жит. опытов в час.	Расход бром- метила в г	Вес сырого продукта в г
12	280	152,4	12	280	119,5	11	250	190	12	280	149,5
12	280	166,5	12	280	182,6	9	250	247,3	12,5	280	246,9
12	280	90	12	280	108,3	7	250	168,7	12	280	137,6
12	280	71,7	12	280	114,4	7,5	250	140,6	12	280	86,7
12	280	33	12	280	74,3	7,5	250	77	—	—	—
Всего 60	1400	513,6	60	1400	599,1	42	1250	823,6	48,5	1120	620,7

Хорошие выходы мы получали, пропуская 20—25 г бромистого метила в час над 60 г кремния с 15 г меди (80:20). Скорость реакции постепенно увеличивалась и через 10—12 час. с начала опыта достигала в среднем 20 г метилбромсиланов в час. Однако уже после 20—25 час. выход продукта реакции заметно уменьшался и продолжал падать до конца опыта вследствие постепенного израсходования загрузки кремния.

Состав продуктов реакции бромистого метила с металлическим кремнием. При установлении состава газообразных продуктов, улетучивающихся при разгонке, мы убедились в том, что основную часть их составляет бромистый метил (т. кип. +4°). Около 1% от загруженного для разгонки продукта выделяется бромистого водорода.

Триметилбромсилан $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ получается в очень незначительном количестве и в чистом виде нами выделен не был.

Диметилдибромсилан $(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2$ является основным продуктом реакции бромистого метила с металлическим кремнием. Нами диметилдибромсилан был выделен в чистом виде. Определение содержания брома как в диметилдибромсилане, так и в других бромидеях мы проводили по методу Фольгарда, приспособленному к данному специальному случаю, т. е. после гидролиза навески бромида.

Анализы диметилдибромсилана.

Найдено %: Br 73,29; 73,39; 73,28

$(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2$. Вычислено %: Br 73,33

Т. кип. анализированного диметилдибромсилана была 112—112,5° при 760 мм; литературные данные 112,3° при 760 мм.

Метилтрибромсилан CH_3SiBr_3 выделен нами в чистом виде. Темп. кипения выделенного метилтри-

бромсилана 133—133,5° при 755 мм; литературные данные 133,5° при 764 мм.

Анализы метилтрибромсилана.

Найдено %: Br 84,66, 84,48

CH_3SiBr_3 . Вычислено %: Br 84,76

Из высших фракций (выше 200°) выделен кристаллический продукт, дымящий на воздухе.

Все метилбромсиланы — тяжелые жидкости. Они дымят на воздухе и легко гидролизуются водой.

Обращает на себя внимание нормальное изменение т. кип. метилбромсиланов, в противоположность метилхлорсиланам, как это видно из табл. 3.

Московский нефтяной институт
им. И. М. Губкина

Поступило
24 III 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. J. Rochow, Journ. Am. Chem. Soc., **67**, 963 (1945). ² W. Gilliam R. Meals and O. Sauer, Journ. Am. Chem. Soc., **68**, 1111 (1946).

Таблица 3

Температура кипения метилбромсиланов и метилхлорсиланов в град.

Формула	Br	Cl
$(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$	79,9	57,6
$(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2$	112,3	70
CH_3SiBr_3	133,5	66
SiCl_4	154	59