

Академик А. В. ТОПЧИЕВ, Н. С. НАМЕТКИН и Н. М. ЖМЫХОВА

**ПРЯМОЙ СИНТЕЗ ФЕНИЛБРОМСИЛАНОВ**

Краткое указание на возможность получения фенилбромсиланов из бромбензола и сплава кремний—медь (50%—50%) во вращающемся автоклаве, а также при проведении реакции в паровой фазе появилось в 1945 г. (1). На основе данных, полученных нами при прямом синтезе метилбромсиланов (2), мы изучили в настоящей работе прямой синтез смеси фенилбромсиланов действием бромбензола на кремний в различных условиях.

Синтез фенилбромсиланов. Пары бромбензола пропускались через трубку со смесью 60 г металлического кремния и 15 г восстановленной меди, помещенную в каталитической печи.

Предварительные опыты показали, что при температурах ниже 400° реакция бромбензола с металлическим кремнием протекала недостаточно быстро. Выход кремнийорганических соединений был около 20%. Поэтому систематические опыты с целью установления оптимальной температуры реакции проводились при температурах 400—500°.

В табл. 1 даны выходы фенилбромсиланов в зависимости от температуры.

Таблица 1

Получение фенилбромсиланов при разных температурах

Пропущено C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br в г	Т-ра серии опытов в °	Продолжит. опытов в час.	Вес продуктов реакции в г	Получено кремнийорганических соединений	
				в г	в %
700	400—410	70	686	324,8	47,4
700	410—420	56	662,1	374,6	56,5
700	420—430	51	659,4	336,9	51
700	440—460	56	684,5	348,1	50,8
700	480—500	91	532,6	258,0	48,4

Как видно из таблицы, лучшие выходы фенилбромсиланов получались при температурах 410—420°.

Скорость пропускания бромбензола в процессе реакции имеет важное значение. При слишком большой скорости много бромбензола не успевает прореагировать, вследствие чего получаются низкие выходы фенилбромсиланов.

В табл. 2 дано влияние скорости пропускания бромбензола на выход фенилбромсиланов.

Реакция бромбензола с металлическим кремнием без катализатора, как показали предварительные опыты, протекает недостаточно энер-

Влияние скорости пропускания бромбензола на выход фенилбромсиланов

Пропущено $C_6H_5Br$ в г	Т-ра серии опытов в °	Продолжит. опытов в час.	Вес продуктов реакции в г	Получено кремнийорганиче- ских соединений	
				в г	в %
276	420—430	20	260,0	131,3	50,5
450	420—430	24	434,4	184,0	42,5

гично. Поэтому все основные опыты были проведены в присутствии катализатора — восстановленной меди.

Состав продуктов реакции бромбензола с металлическим кремнием в присутствии катализатора (меди). Для выяснения состава продуктов реакции бромбензола с металлическим кремнием реакционная смесь была подвергнута фракционировке.

Как нами было установлено, полученные широкие фракции представляли собой технические продукты, содержащие в основном: 1-я фракция до 160° при 760 мм — непрореагировавший бромбензол и четырехбромистый кремний; 2-я фракция 110—150° при 12 мм — не описанный еще в литературе фенилтрибромсилан; 3-я фракция 150—175° при 12 мм — промежуточная; 4-я фракция 175—200° при 12 мм — дифенилдибромсилан; в остатке выше 200° при 12 мм находилось небольшое количество трифенилбромсилана.

Для выделения индивидуальных фенилбромсиланов полученные фракции были расфракционированы при 12 мм на более узкие фракции, которые были подвергнуты затем исследованию для установления их состава. Определение брома проводилось двумя методами, которые взаимно контролировали друг друга: омылением щелочью и по Фольгарду.

В табл. 3 приводится процентное соотношение выделенных соединений.

Таблица 3

Выход фенилбромсиланов и тетрабромсилана при разных температурах опытов (в %)

Т-ра опытов в °	$SiBr_4$	Промежуточная фракция	$C_6H_5SiBr_3$	$(C_6H_5)_2SiBr_2$	Остаток
400—410	14,4	14,5	32,8	28,0	10,3
410—420	13,5	4,5	42,4	27,4	12,2
420—430	16,2	12,2	46,8	16,4	8,4
440—460	17,1	5,4	44,0	15,6	17,9
480—500	17,4	13,0	47,2	10,6	11,8

Тетраброммоносилан (четырехбромистый кремний)  $SiBr_4$  в чистом виде нами не был выделен, но нами было точно установлено процентное содержание его в продуктах реакции. Как видно из табл. 3, в наших опытах получалось в среднем 16—18% четырехбромистого кремния.

Фенилтрибромсилан  $C_6H_5SiBr_3$ . Фенилтрибромсилан в литературе еще не описан. Для выделения фенилтрибромсилана в чистом

виде фракция с т. кип. 110—150° при 12 мм была подвергнута многократной вакуумной разгонке на более узкие фракции, в каждой из которых было определено содержание брома. Фракция с т. кип. 130—131° при 12 мм по содержанию брома подходила к составу для фенилтрибромсилана.

Определение содержания брома омылением щелочью

Найдено %: Br 69,27, 68,80  
 $C_6H_5SiBr_3$ . Вычислено %: Br 69,56

При определении содержания брома по Фольгарду всегда получались несколько заниженные результаты; это объясняется тем, что при внесении навески бромидов в раствор азотнокислого серебра образуется смолистый осадок, который, видимо, адсорбирует часть брома.

При определении содержания брома омылением фенилтрибромсилана щелочью также образуется смолистый осадок; но так как навеска бромидов нагревается в растворе щелочи с обратным холодильником 1,5 часа, то этим методом удается более точно установить содержание брома в фенилтрибромсилане.

Дифенилдибромсилан  $(C_6H_5)_2SiBr_2$ . Фракция с т. кип. 175—200° при 12 мм, полученная при разгонке сырой смеси фенилбромсиланов, разгонялась при 12 мм на узкие фракции, в которых определялось содержание брома.

Фракция с т. кип. 190—194° при 12 мм по содержанию брома хорошо подходила к составу для дифенилдибромсилана.

Определение содержания брома по Фольгарду

Найдено %: Br 46,11, 46,56  
 $(C_6H_5)_2SiBr_2$ . Вычислено %: Br 46,78

Определение содержания брома омылением щелочью

Найдено %: Br 46,64, 47,20  
 $(C_6H_5)_2SiBr_2$ . Вычислено %: Br 46,78

Следовательно, дифенилдибромсилан, полученный нами, имеет т. кип. 190—194° при 12 мм (по литературным данным, т. кип. дифенилдибромсилана 180° при 12 мм).

О том, что фракция, кипящая в пределах 190—194°, представляет собою чистый дифенилдибромсилан, говорит также чистота дифенилсиландиола, полученного нами при гидролизе этой фракции.

Для дифенилдибромсилана была определена температура застывания, она оказалась — 70°.

Трифенилбромсилан  $(C_6H_5)_3SiBr$ . Остаток, кипевший выше 200° при 12 мм, был разогнан при 3 мм; от 200 до 220° перегонялось бесцветное кристаллическое вещество. Определение в этих кристаллах содержания брома омылением дало в среднем 26—27% Br (теория для  $(C_6H_5)_3SiBr$  23,6% Br). Т. пл. полученного вещества была 114—118° (по литературным данным,  $(C_6H_5)_3SiBr$  плавится при 118—120°). Несколько завышенное содержание брома и несколько заниженная температура плавления для полученного трифенилбромсилана объясняются недостаточной очисткой его. Так как трифенилбромсилан был получен в небольшом количестве, перекристаллизовать его нам не удалось.

Высшие фракции — т. кип. выше 220° при 3 мм. При температуре от 250 до 300° при 3 мм мы получили очень вязкую красную жидкость с содержанием брома в среднем 49%.

Общая характеристика фенилбромсиланов. Фенилтрибромсилан и дифенилдибромсилан — тяжелые бесцветные жидкости; трифенилбромсилан — бесцветное кристаллическое вещество. Все фенилбромсиланы дымят на воздухе и легко гидролизуются водой, в вакууме перегоняются без разложения.

Московский нефтяной институт  
им. И. М. Губкина

Поступило  
24 III 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> E. J. Rochow, Journ. Am. Chem. Soc., 67, 963 (1945).    <sup>2</sup> А. В. Топчиев и Н. С. Наметкин, ДАН, 78, № 2 (1951).