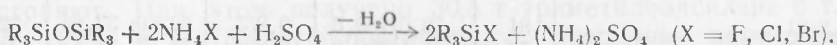


М. Г. ВОРОНКОВ, Б. Н. ДОЛГОВ и Н. А. ДМИТРИЕВА

**РЕАКЦИЯ ГЕКСААЛКИЛДИСИЛОКСАНОВ С ГАЛОГЕНИДАМИ
АЛЮМИНИЯ. НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА
ТРИАЛКИЛГАЛОГЕНСИЛАНОВ**

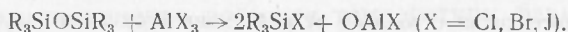
(Представлено академиком И. В. Гребенщиковым 19 I 1952)

До сих пор единственным способом получения триалкилгалогенсиланов из гексаалкилдисилоксанов являлась реакция Флуда (1). Эта реакция, нашедшая широкое распространение, основана на взаимодействии сернокислого раствора гексаалкилдисилоксана с соответствующим галогенводородом, образующимся при внесении в этот раствор галогенида аммония или натрия, и протекает по схеме:



Метод Флуда дает возможность получить триалкилфтор- и хлорсиланы с выходом около 85%. Выходы триалкилбромсиланов оказываются несколько ниже (70—80%), причем указаний на возможность получения указанным путем триметилбромсилана в литературе не имеется. Получить триалкилиодсиланы по методам Флуда нельзя.

Нами разработан метод синтеза триалкилхлор-, бром- и иодсиланов из гексаалкилдисилоксанов, основанный на реакции последних с соответствующим галогенидом алюминия, протекающей по схеме:



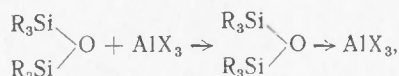
Этот метод отличается своей крайней простотой выполнения и основан на простой перегонке равномолекулярной смеси гексаалкилдисилоксана и безводного галогенида алюминия. Образующийся при этом дистиллат представляет собой практически чистый триалкилгалогенсилан*, образующийся с выходом 75—90%. Вторичная перегонка дает продукт высокой степени чистоты.

К числу преимуществ настоящего метода относится также возможность получения крайне простым путем с отличными выходами (75—80%) триалкилиодсиланов, ставших известными лишь за последнее время и являвшихся до сих пор труднодоступными соединениями. Так например, триметилиодсилан получался действием иода на фенилтриметилсилан (2), предпочтительно в присутствии AlI_3 (3), по схеме $(CH_3)_3SiC_6H_5 + J_2 \rightarrow (CH_3)_3SiJ + C_6H_5J$, а триэтилиодсилан — либо по аналогичной схеме действием иода на тетраэтилсилан в присутствии AlI_3 , либо реакцией диэтилдиодсилана с магниийодэтилом (4).

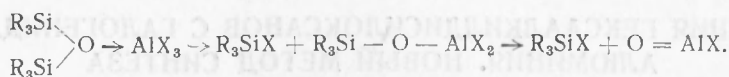
* При синтезе триалкилхлорсиланов дистиллат иногда содержит в виде мути следы возогнавшегося хлористого алюминия, от которых легко избавиться центрифугированием, фильтрованием или повторной перегонкой.

Кроме гексаалкилдисилоксанов, исходными веществами для синтезов по нашему методу могут являться также алкилзамещенные полисилоксаны $R_3Si(OSiR_2)_nOSiR_3$, практически единственным продуктом перегонки которых с галогенидом алюминия являются триалкилгалогенсиланы, образующиеся за счет конечных группировок R_3SiO —.

Механизм реакции гексаалкилдисилоксанов с галогенидами алюминия, вероятно, основан на промежуточном образовании комплекса обоих компонентов:



далее разлагающегося по схеме:



Свойства полученных триалкилгалогенсиланов, их выходы и данные анализа сведены в табл. 1.

Таблица 1

R_3SiX	Выход в %	Т. кип. в °/мм рт. ст.	d_4^{20}	Анализ X в %	
				найдено	вычислено
$(CH_3)_3SiCl$	81	58,0/760,0	0,855	32,60; 32,64	32,64
$(C_2H_5)_3SiCl$	76	146,5/759,2	0,897	23,57; 23,57	23,53
$(n-C_3H_7)_3SiCl$	83*	202,0/763,5	0,886	18,27; 18,20	18,39
$(n-C_4H_9)_3SiCl$	85*	242,5/750,1	0,879	15,14; 15,10	15,10
$(CH_3)_3SiBr$	86	79,9/753,0	1,188	52,19; 52,16	52,20
$(C_2H_5)_3SiBr$	86	163,5/765,4	1,140	40,90; 40,92	40,95
$(n-C_3H_7)_3SiBr$	87*	213,5/763,1	—	33,59; 33,62	33,69
$(CH_3)_3SiI$	76	107,0/760,0	1,470	63,40; 63,42	63,43
$(C_2H_5)_3SiI$	80	191,5/752,4	1,355	52,33; 52,40	52,41
$(C_3H_7)_3SiI$	80*	235,3/764,0	—	44,51; 44,57	44,65

* Триалкилгалогенсилан отгонялся от реакционной смеси в вакууме.

Экспериментальная часть

Все исходные гексаалкилдисилоксаны получены реакцией гексахлордисилоксана с соответствующими магниихлоралкилами и подвергались очистке перегонкой над натрием на колонке (высококипящие в вакууме).

Синтез триметилхлорсилана. Смесь 64,8 г (0,4 г-моля) гексаметилдисилоксана с т. кип. 100,3° (756,6 мм) и 53,3 г (0,4 г-моля) свежеевозогнанного $AlCl_3$ перегонялась на колонке эффективностью 10 теоретических тарелок. При этом получено 78 г триметилхлорсилана с т. кип. 57—59°. Вторичная перегонка на колонке отцентрифугированного от следов взвешенного $AlCl_3$ дистиллата дает совершенно чистое вещество с т. кип. 58,0° (760 мм).

Синтез триэтилхлорсилана. 12,3 г (0,05 г-моля) гексаэтилдисилоксана с т. кип. 234,5° (746 мм) и 6,7 г (0,05 г-моля) возогнанного хлористого алюминия помещают в перегонную колбу с 20-сантиметровым елочным дефлегматором и подвергают смесь перегонке на металлической бане, постепенно повышая температуру последней с

200 до 260°. При этом отгоняется 11,4 г триэтилхлорсилана с т. кип. 140—144°, т. е. 76% от теоретического.

Аналогичным путем получены трипропилхлорсилан с т. кип. 200—203° и трибутилхлорсилан с т. кип. 238—244°, образовавшиеся с выходом 83 и, соответственно, 85%.

Синтез триметилбромсилана. 25,9 г (0,16 г-моля) гексаметилдисилоксана и 42,8 г (0,16 г-моля) свежеперегнанного бромистого алюминия перегонялись на колонке эффективностью 10 теоретических тарелок. При этом при 79—80° (757 мм) переходит 42,0 г триметилбромсилана, т. е. 86% от теоретического.

Синтез триэтилбромсилана. Смесь 24,7 г (0,1 г-моля) гексаэтилдисилоксана и 26,7 г (0,1 г-моля) свежеперегнанного бромистого алюминия перегонялись на металлической бане из колбы с 20-сантиметровым елочным дефлегматором. При этом переходит 32,4 г дистиллата с т. кип. 156—165°. Его вторичная перегонка дает 29,7 г триэтилбромсилана с т. кип. 162,5—165,5° (750 мм), т. е. 86% от теоретического.

Аналогичным образом получен трипропилбромсилан с т. кип. 211—214° (выход 87% от теоретического).

Синтез триметилодсилана. В перегонную колбу с 35-сантиметровым елочным дефлегматором помещают 3,0 г (0,11 г-атома) порошкообразного алюминия и 50 мл сухого бензола и затем вносят порциями при слабом нагревании 38,1 г (0,3 г-атома) кристаллического иода. Бензол полностью отгоняют и к полученному таким образом иодистому алюминию прибавляют 16,2 г (0,1 г-моля) гексаметилдисилоксана. Смесь нагревают до кипения в течение 30 мин., после чего перегоняют. При этом получено 30,5 г триметилодсилана с т. кип. 106,5—107,5°, т. е. 76% от теоретического. Вторичная перегонка над порошком меди в атмосфере азота на рассеянном свете дает совершенно чистое вещество с т. кип. 107,0° (760 мм).

Аналогичным образом получены с выходами 80% от теоретического триэтилодсилан с т. кип. 188—191° и трипропилодсилан с т. кип. 234—236°.

Получение триэтилхлорсилана из октаэтилтрисилоксана. 34,9 (0,1 г-моля) октаэтилтрисилоксана с т. кип. 153—157° (12,5 мм) и 20 г (0,15 г-моля) возогнанного хлористого алюминия подвергают перегонке на металлической бане из колбочки с елочным дефлегматором, постепенно повышая температуру бани с 250 до 380°. При этом образуется 29,7 г дистиллата, вторичная перегонка которого дает 27,7 г триэтилхлорсилана с т. кип. 141—146°, т. е. 90% от теоретического.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
24 XII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. A. Flood, J. Am. Chem. Soc., **55**, 1735 (1933). ² B. O. Pray, L. H. Sommer and oth., *ibid.*, **70**, 433 (1948). ³ C. Eaborn, J. Chem. Soc., 1950, 3077. ⁴ H. H. Anderson, D. L. Seaton and P. T. Rudnicki, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2144 (1951).