

А. Я. ЯКУБОВИЧ и Г. В. МОЦАРЕВ

**ОБРАЗОВАНИЕ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ФЕНИЛХЛОРСИЛАНОВ С $AlCl_3$**

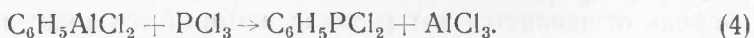
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 29 X 1952)

Взаимодействие ароматических силанов с $AlCl_3$ изучалось на таких соединениях, как дифенилдихлорсилан (1), тетрафенилсилан (2) и триэтилфенилсилан (3). Оказалось, что $AlCl_3$ в этих случаях является весьма активным деарилирующим агентом, вызывающим расщепление кремнийорганических молекул по Si — C-связи. Было установлено, что это расщепление происходит очень легко, даже в обычных условиях, и сопровождается образованием ароматических алюминийорганических соединений. Это доказывалось превращением последних при действии воды в углеводород — бензол.

Этими сведениями, собственно, и ограничивается все известное в отношении действия $AlCl_3$ на ароматические кремнийорганические соединения. Никаких данных о влиянии соотношения реагентов (силана и $AlCl_3$) или влияния заместителей в ароматическом ядре на течение и результаты взаимодействия ароматических силанов с $AlCl_3$ не имеется. Кроме того, доказательство возникновения алюминийорганических соединений в этих реакциях только по образованию бензола при обработке водой само по себе является не вполне достаточным для утверждения возникновения этих соединений.

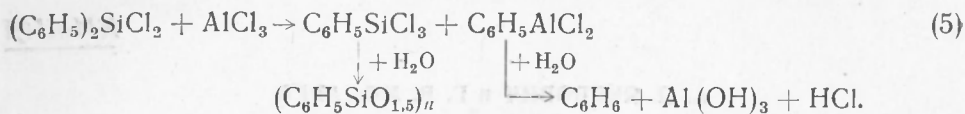
В связи с этим нами было предпринято некоторое исследование этих реакций на примерах фенилтрихлорсилана, дифенилдихлорсилана и их производных.

Изучение вопроса было начато с незамещенного фенилтрихлорсилана. Было найдено, что последний, так же как и другие силаны, взаимодействует со свежесублимированным $AlCl_3$, расщепляясь при этом по Si — C-связи уже при температуре 30—35°. Продуктом этой реакции, наряду с $SiCl_4$ (выделен с выходом 50% от теории), действительно является фенилдихлоралюминий, как об этом можно судить не только по образованию бензола при обработке его водой (после отгонки $SiCl_4$), но и по легко идущим реакциям замещения — $AlCl_2$ -остатка на CH_3CO или — PCl_2 группы при реакциях с CH_3COCl и PCl_3 .

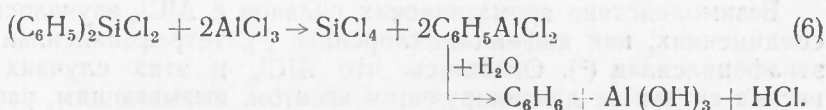


Выходы C_6H_6 , $C_6H_5COCH_3$, $C_6H_5PCl_2$ в реакциях (2), (3) и (4) составляли, соответственно, 55,5; 75,0; 83,4%.

Дифенилхлорсилан реагирует с AlCl_3 также при обычной температуре, но течение реакции зависит от молярного соотношения реагентов. Так, при молярном соотношении $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ с AlCl_3 1:1 при $30-35^\circ$ продуктами реакции (после разложения реакционной массы водой) явились бензол, выделенный в количестве, отвечающем выходу 38,0% от теории, и смола, образовавшаяся в результате гидролиза, возникающего при расщеплении фенилтрихлорсилана, выход которого по количеству выделенной смолы составлял 65% от теории.



При молярном соотношении реагентов 1:2, соответственно, при 30° образуется четыреххлористый кремний (выход 60% от теории) и бензол (выход 61,2% от теории), полученный в результате разложения водой остатка после отгонки четыреххлористого кремния.



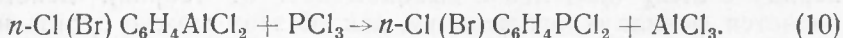
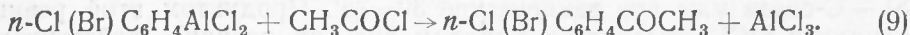
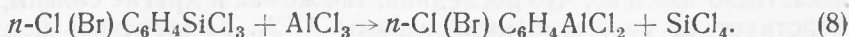
Из производных фенилхлорсиланов, содержащих заместитель в ядре, для исследования были взяты парахлор- и парабромфенилтрихлорсиланы, а также (парахлорфенил)фенилдихлорсилан, полученные с помощью магниорганического синтеза (4).

Галоидозамещенные фенилхлорсиланы ведут себя с AlCl_3 подобно незамещенным фенильным производным силана. Несомненно, что эти реакции расщепления приводят к образованию алюминийорганических соединений, содержащих атомы галоида в фенильном ядре:



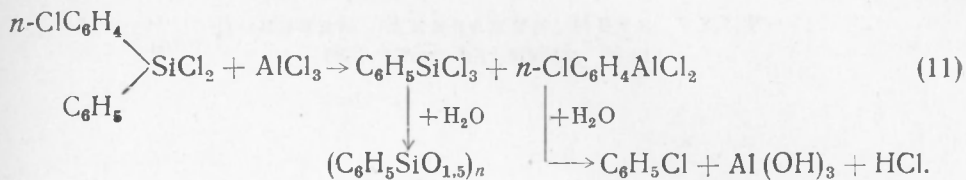
(где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ и др.).

Это вытекает как из образования соответствующих галоидобензолов при действии воды на продукты расщепления, так и из реакций их с хлористым ацетилом и треххлористым фосфором, исследованных для парахлор- и парабромфенилтрихлорсиланов:



Выходы $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$, $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{PCl}_2$ и $n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{PCl}_2$ в реакциях (9) и (10) составляли, соответственно, 53; 77,4; 72,6%.

(Парахлорфенил)фенилдихлорсилан реагирует с AlCl_3 аналогично дифенилдихлорсилану, причем и в этом случае может быть осуществлено или полное или частичное расщепление молекулы в зависимости от молярного соотношения реагентов. При смешивании $(n\text{-ClC}_6\text{H}_4)\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_2$ с AlCl_3 в молярном соотношении 1:1 в первую очередь отщепляется тот радикал, который содержит заместитель, что подтверждается выделением из продуктов реакции (после разложения реакционной массы водой) хлорбензола и смолы, образовавшейся в результате гидролиза, возникающего при расщеплении $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$.



Таким образом, с введением в ароматическое ядро хлорсилана атомов галлоидов реакционная способность Si — C-связи по отношению к AlCl₃ возрастает.

Следует отметить, что описанные выше легко протекающие реакции фенилхлорсиланов и их производных, содержащих заместитель в ароматическом ядре, с хлористым алюминием показывают, что замещение SiX₃-групп на AlCl₂-остаток может быть, повидимому, использовано в качестве метода синтеза алюминийорганических соединений ароматического ряда, содержащих различные заместители в ядре. Если учесть, что возможности получения подобного рода кремнийорганических соединений довольно широки, а превращения алюминийорганических соединений многообразны и протекают легко, то изучение этого вопроса не лишено интереса.

Поступило
9 X 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. E. Evison, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 2774 (1931). ² З. М. Манулкин, ЖОХ, 18, 299 (1948). ³ Б. Н. Долгов, О. К. Панина, ЖОХ, 18, 1293 (1948). ⁴ G. Grüttner, E. Krause, Ber., 50, 1559 (1917).