

Г. В. ЗЕНИНА, Н. И. ШЕВЕРДИНА, академик К. А. КОЧЕШКОВ

АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ  
ТИПА  $Ar_3Al$

Химия ароматических алюминийорганических соединений изучена мало, особенно по сравнению с соответствующими алифатическими производными. До настоящего времени основным методом синтеза ароматических соединений алюминия было их получение с помощью ртутноорганических соединений. Нагревание ртутноорганических соединений с металлическим алюминием без растворителя (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>) или в углеводородных растворителях дало возможность впервые получить ряд ароматических алюминийорганических соединений. Однако даже в наиболее подробной работе Несмеянова с сотрудниками (<sup>3</sup>) не даны выходы полученных продуктов. Синтез алюминийорганических соединений действием галогенидов алюминия на фениллитий (<sup>4</sup>) или бромистый фенилмагнии (<sup>5</sup>, <sup>6</sup>) в эфире приводил к получению соответствующих эфиров. Есть сведения о получении трифенилалюминия из хлористого алюминия и хлористого фенилмагнии в присутствии изопропилата алюминия, однако работа носит качественный характер (<sup>7</sup>).

Мы показали, что реактив Гриньяра, полученный в ксилоле с применением в качестве катализатора сернистого цинка (<sup>8</sup>), в реакции с бромистым алюминием успешно может быть применен для синтеза ароматических алюминийорганических соединений. Были получены индивидуальные трифенилалюминий, три-*n*- и три-*m*-толилалюминий (выход 40—60%). Применяя эфирный раствор реактива Гриньяра и бромистый алюминий и используя диоксан для осаждения солей магния мы получили диоксаны триарилалюминия или после удаления диоксана индивидуальные соединения. Были получены: трифенил-, три-*n*- и три-*o*-толилалюминий (выход 40—50%).

Экспериментальная часть

Вся работа с алюминийорганическими соединениями проводилась в токе инертного газа (азот, аргон) в специальной аппаратуре.

Взаимодействие реактива Гриньяра с бромистым алюминием в ксилоле. Трифенилалюминий.  $(C_6H_5)_3Al$ . К реактиву Гриньяра, полученному из 12 г (0,5 г-ат) магния, 200 мл сухого ксилола, 0,12 г прокаленного сернистого цинка и 78,5 г (0,5 мол) бромбензола, прибавляют 37 г бромистого алюминия в 150 мл бензола небольшими порциями и нагревают реакционную смесь в течение часа при температуре 75—80°. Во время прибавления бромистого алюминия из реакционной смеси периодически берут аликвотную часть на определение в отфильтрованной пробе щелочности (наличие непрореагировавшего реактива Гриньяра) и галоида (избыток бромистого алюминия). Реакционную смесь отсасывают, осадок промывают два раза бензолом по 70—80 мл и от фильтра в вакууме отгоняют растворитель до объема 30—50 мл. Добавляют 100 мл холодного петролейного эфира и растирают густую вязкую массу. Осадок отсасывают, промывают пентаном и сушат в вакууме. Получают 21 г трифенилалюминия, выход 60%. После пересаживания из декалина гексаном и сушки в вакууме получают трифенилалюминий с т. пл. 198°. Лит. данные: т. пл. 196—200° (<sup>9</sup>).

Найдено %: С 83,57; Н 5,82; Al 10,48  
 $C_{18}H_{15}Al$ . Вычислено %: С 83,73; Н 5,81; Al 10,47

Три-*м*-толилалюминий ( $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ )<sub>3</sub>Al. Аналогично из 12 г магния, 200 мл ксилола, 0,12 г прокаленного сернистого цинка, 85,5 г *m*-бромтолуола и 29,6 г бромистого алюминия получают 14,4 г (44%) три-*м*-толилалюминия с т. пл. 158°. Лит. данные: т. пл. 165° (°).

Найдено %: Al 8,96; C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>Al. Вычислено %: Al 8,98

Три-*п*-толилалюминий ( $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ )<sub>3</sub>Al. Аналогично из 12 г магния, 85,5 г *p*-бромтолуола, 0,12 г прокаленного сернистого цинка, 200 мл ксилола и 30,8 г бромистого алюминия получают 12,3 г (41%) три-*п*-толилалюминия. Вещество при нагревании в запаянном капилляре разлагается при 280°.

Найдено %: Al 8,75. C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>Al. Вычислено %: Al 9,88

Взаимодействие реактива Гриньяра с бромистым алюминием в эфире. Трифенилалюминий (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al. К раствору 17,5 г (0,065 мол) бромистого алюминия в 50 мл сухого бензола при перемешивании по каплям прибавляют 53,4 г (0,3 мол) эфирного раствора бромистого фенилмагния в течение часа. Реакция проходит с большим выделением тепла. При комнатной температуре добавляют 100 мл сухого диоксана. Выпавший белый осадок отсасывают, промывают два раза эфиром, фильтрат концентрируют в вакууме до объема 30 мл. Добавляют 100—150 мл холодного петролейного эфира и вязкую массу растирают в порошок. Осадок отсасывают, промывают пентаном и сушат в вакууме при комнатной температуре. Получают 4,3 г диоксана трифенилалюминия. Выход 40%.

Найдено %: Al 7,76. C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>AlO<sub>2</sub>. Вычислено %: Al 7,80

После сушки в вакууме при 100° в течение 4 час. получают чистый трифенилалюминий, т. пл. 198°.

Найдено %: C 83,70; H 5,87; Al 10,52  
C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>Al. Вычислено %: C 83,73; H 5,73; Al 10,47

Три-*п*-толилалюминий ( $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ )<sub>3</sub>Al. Аналогично из 11,5 г (0,04 мол.) бромистого алюминия, 50 мл бензола из 37,5 г (0,19 мол.) бромистого *p*-толилмагния получают 5 г (40%) диоксана три-*п*-толилалюминия. Найдено %: Al 7,30. C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>AlO<sub>2</sub>. Вычислено %: Al 6,95. После сушки в вакууме при 50—60° получают чистый три-*п*-толилалюминий. Вещество не плавится при нагревании в запаянном капилляре до 280°.

Найдено %: Al 9,08. C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>Al. Вычислено %: Al 8,98

Три-*о*-толилалюминий ( $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ )<sub>3</sub>Al. Аналогично из 17,1 г (0,065 мол.) бромистого алюминия в 50 мл бензола и 56 г (0,29 мол.) бромистого *о*-толилмагния получают 11,3 г (45%) диоксана три-*о*-толилалюминия.

Найдено %: Al 6,81. C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>AlO<sub>2</sub>. Вычислено %: Al 6,95

После сушки в вакууме при 100° получают три-*о*-толилалюминий с т. пл. 186°. Лит. данные: т. пл. 195° (°).

Найдено %: Al 9,22. C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>Al. Вычислено %: Al 8,98

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова  
Москва

Поступило  
3 VII 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> G. B. Buckton, W. Odling, Ann., 4, 109 (1865). <sup>2</sup> C. Friedel, J. M. Grafts, Ann. Chim. et Phys., 14, 433 (1888). <sup>3</sup> А. Н. Несмеянов, Н. Н. Новикова, Изв. АН СССР, ОХН, 1942, 1372. <sup>4</sup> G. Wittig, D. Wittenberg, Ann., 606, 1 (1957). <sup>5</sup> W. Menzel, Zs. anorg. und allgem. Chem., 269, 52 (1957). <sup>6</sup> T. Mole, Australian J. Chem., 16, 794 (1963). <sup>7</sup> E. T. Blyes, D. Bryse-Smith, Chem. and Ind. (London), 1960, 1533. <sup>8</sup> H. E. Ramsdem, Пат. США 2777885 (1957); РЖХ, 18, 61923 (1958). <sup>9</sup> S. Gilpert, G. Grütner, Ber., 45, 2828 (1912).