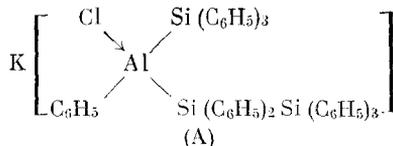


Академик Г. А. РАЗУВАЕВ, И. В. ЛОМАКОВА, Л. П. СТЕПОВИК

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИФЕНИЛСИЛИЛЛИТИЯ
С ДИЭТИЛАЛЮМИНИЙБРОМИДОМ**

Соединение со связью алюминий — кремний было получено Вибергом с сотрудниками (1) по реакции трифенилсилиллития с $AlCl_3$ в соотношении 3 : 1 в среде тетрагидрофурана (ТГФ) при -20° . Полученное производное представляет собой комплекс с KCl , имеющий строение $KCl \cdot Al[Si(C_6H_5)_3]_3$. Это соединение нестабильно и перегруппировывается в продукт состава

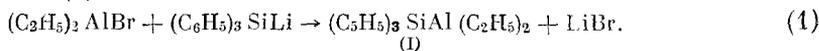


Авторы предполагают, что наряду с А образуется растворимый в бензоле, свободный от KCl трис-(трифенилсилл)-алюман. Однако данное производное ими выделено не было. За последние 8 лет не было опубликовано работ, посвященных исследованию указанных соединений.

По данным Амбергера (2) получено производное другого типа со связью $Al-Si$. Оно имеет следующее строение: $(n-C_4H_9)_2(Cl)Al^{\ominus}SiH_3(K^{\oplus})$. Попытки получить полностью замещенное соединение типа $Al(SiR_3)_3$ не увенчались успехом. В нашей лаборатории проводятся исследования многих соединений, содержащих связь кремний — металл. Представляет интерес получить алюминий — кремнийорганическое производное.

Нами изучалась реакция трифенилсилиллития с диэтилалюминийбромидом. Взаимодействие проводилось при комнатной температуре в среде тетрагидрофурана и сопровождалось выделением тепла и изменением окраски раствора. При прибавлении 0,035 моля диэтилалюминийбромида в 20 мл ТГФ к черному раствору 0,035 моля трифенилсилиллития окраска реакционной смеси изменяется до светло-коричневой и раствор становится прозрачным. Реакционную смесь выдерживали 10 час. при комнатной температуре. Остаток после удаления растворителя представляет собой светло-коричневую массу, к которой приливали 100 мл бензола. Нерастворившиеся соли $LiCl$ и $LiBr$ (2,87 г) отфильтровывали. Следует отметить, что оставшаяся после удаления бензола масса вновь полностью не растворяется в бензоле. Ее промывали пентаном и приливали толуол. При этом толуол окрашивался в желтый цвет и осаждался тонкий белый порошок. Полученное вещество фильтровали в токе азота и сушили в вакууме.

Вероятно, на первой стадии реакции идет образование трифенилсилл-диэтилалюмана (I).

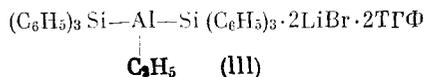


Соединение I нами выделено не было. В условиях опыта оно диспропорционирует согласно уравнению (2)



II — бис-(трифенилсилл)-этилалюман.

В результате реакции получено только 60—65% солей лития в расчете на LiCl, выделившийся во время синтеза $(C_6H_5)_3SiLi$ и LiBr, образовавшийся по уравнению (1). Недостающее количество LiBr связывается соединением II. Данные анализа показали, что бис-(трифенилсилил)-этилалюман выделяется в виде комплекса III, содержащего 2 молекулы ТГФ и 2 молекулы LiBr.



Выход полученного продукта составляет 0,30—0,35 моля на 1 моль трифенилсилиллития.

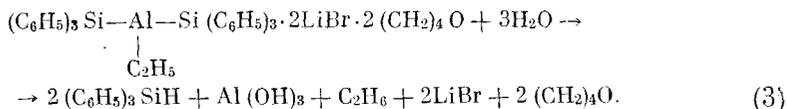
Найдено %: C 60,64; H 5,99; Al 2,97; Si 6,66
 $C_{26}H_{51}O_2AlSi_2Li_2Br_2$ Вычислено %: C 61,88; H 5,72; Al 3,03; Si 6,28

Выделенное соединение III — белый порошок, не плавится без разложения, крайне чувствительно к влаге и кислороду воздуха. Оно практически нерастворимо в бензоле, толуоле, пентане, гексане. Растворимо в ТГФ.

Следует отметить, что перегруппировка соединения I может проходить не полностью, и в этом случае выделенный продукт представляет собой смесь комплексов I и II с LiBr и ТГФ. Для характеристики реакционной способности связи кремний — алюминий часто использовалось не только чистое соединение, но, ввиду трудности разделения, и смесь. Остаток после выделения соединений III представляет густую светло-коричневую жидкость. Гидролиз последней дает 0,70—0,75 моля алюминия, 1,50—1,60 моля этана и около 0,40 моля трифенилсилана на 1 моль исходного соединения. Соли лития практически отсутствуют. Количество ТГФ составляет 1 моль на 1 моль алюминия. Если считать, что количество тетрагидрофураната триэтилалюминия должно соответствовать выделенному соединению III (~ 0,30 моля), то оставшееся количество алюминия (0,40 моля), этана (0,60—0,70 моля), трифенилсилана (0,40—0,45 моля) дает основание предположить присутствие тетрагидрофураната $(C_2H_5)_2AlSi(C_6H_5)_3$. Это соединение нами выделено не было.

Перегруппировки продукта III, заключающейся в переходе фенильных групп от кремния к алюминию, подобно описанной в работе (1), мы не наблюдали. Это подтверждается отсутствием бензола в продуктах гидролиза.

Для доказательства строения III был проведен гидролиз его разбавленной серной кислотой, который проходит по уравнению (3):

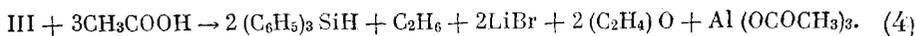


0,0013 мол. вещества в 10 мл толуола гидролизовали 10% H_2SO_4 . Взаимодействие проходило экзотермически. В результате гидролиза найдено 0,0013 мол. этана, 0,0013 мол. алюминия, 0,0029 мол. ТГФ, 0,0026 мол. трифенилсилана и 0,19 г бром-иона.

Найдено %: C_2H_6 3,34; ТГФ 18,30; Br⁻ 16,00; $(C_6H_5)_3SiH$ 56,60 $C_{16}H_{51}O_2AlSi_2Li_2Br_2$.
 Вычислено %: C_2H_6 3,25; ТГФ 16,94; Br⁻ 17,94; $(C_6H_5)_3SiH$ 58, 07.

Выделен трифенилсилан т. пл. 34°. Температура плавления пробы смешения депрессии не дает.

Соединение III реагирует с уксусной кислотой, давая трифенилсилан и ацетат алюминия (4)



Образование трифенилсилана в обоих случаях говорит о наличии связей Al—Si.

