

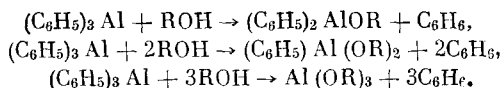
Г. В. ЗЕНИНА, Н. И. ШЕВЕРДИНА, академик К. А. КОЧЕШКОВ

## АЛКОКСИПРОИЗВОДНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Алкоксиды алюминия известны давно и широко используются в синтетической органической химии. В литературе описано получение алкоголятов алюминия типа  $Al(OR)_3$  различными методами (1). Кроме этого осуществлен синтез некоторых галоидпроизводных алкокси- и ароксипроизводных алюминия  $ClAl(OR)_2$  и  $Cl_2Al(OR)$  действием хлористого алюминия на спирты и фенолы (2-4). Алкоксипроизводные алюминийорганических соединений, в которых алюминий помимо алкоксигруппы имеет органические радикалы, не известны.

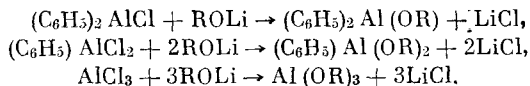
Мы показали, что алкоксипроизводные ароматических алюминийорганических соединений типа  $ArAl(OR)_2$  и  $Ar_2Al(OR)$  могут быть получены тремя методами.

1. Реакцией деарилрования спиртами ароматических алюминийорганических соединений, например трифенилалюминия. В зависимости от взятых стехиометрических соотношений могут быть получены моно-, ди- и триалкоксипроизводные алюминия согласно уравнениям:



Реакцию деарилрования проводили в эфире при температуре 60°. Продукты реакции были выделены из реакционной смеси в результате отгонки растворителя в вакууме. Полученные соединения приведены в табл. 1.

2. Реакцией обмена растворимых алкоголятов лития изо- и третичного строения (5) с галогенидами ароматических алюминийорганических соединений. Эта реакция основана на подвижности галоида в галоидопроизводных алюминийорганических соединениях. Реакция проходит согласно уравнениям:



Реакцию обмена проводили смешением стехиометрических количеств трифенилалюминия и растворимого алкоголята лития, оба компонента реакции предварительно растворяли в бензоле. Реакцию проводили при перемешивании и комнатной температуре, концом реакции служила отрицательная реакция на присутствие щелочности и галоида в отфильтрованной пробе реакционной смеси. После стфильтровывания хлористого лития и отгонки из фильтрата растворителя в вакууме были получены алкоксипроизводные алюминийорганических соединений (табл. 1). Реакция между треххлористым алюминием и алкоголятами лития приводила также к получению триалкоксиалюминия. Соединения триалкоксиалюминия можно получить заменой ацильной группы на алкоксигруппу. Например, при нагревании в вакууме триацетата алюминия с гептиловым спиртом и последующей отгонки уксусной кислоты был получен тригептоксиалюминий с выходом 68%.

## Алкоксипроизводные ароматических алюминийорганических соединений

Исходные соединения	Полученные соединения	Выход, %	
Диарилрование			
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al	Изопропиловый спирт	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Al (OC <sub>3</sub> H <sub>7-изо</sub> )	50
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al	То же	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Al (OC <sub>3</sub> H <sub>7-изо</sub> ) <sub>2</sub>	50
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al	<i>n</i> -Бутиловый спирт	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Al (OC <sub>4</sub> H <sub>9-н</sub> )	96,6
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al	То же	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Al (OC <sub>4</sub> H <sub>9-н</sub> ) <sub>2</sub>	94,5
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al	Трет.-бутиловый спирт	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Al (OC <sub>4</sub> H <sub>9-трет.</sub> )	97
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al	То же	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Al (OC <sub>4</sub> H <sub>9-трет.</sub> ) <sub>2</sub>	92,5
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al	» »	Al (OC <sub>4</sub> H <sub>9-трет.</sub> ) <sub>3</sub>	74
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al	Гептиловый спирт	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Al (OC <sub>7</sub> H <sub>15</sub> )	96
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al	» »	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Al (OC <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ) <sub>2</sub>	77
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al	» »	Al (OC <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ) <sub>3</sub>	92

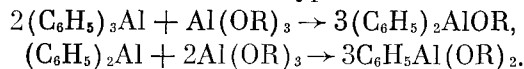
## Обмен растворимых алколюлятов лития с галогенидами ароматических алюминийорганических соединений

(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OLi	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Al (OC <sub>3</sub> H <sub>7-изо</sub> )	95
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> AlCl <sub>2</sub>	То же	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Al (OC <sub>3</sub> H <sub>7-изо</sub> ) <sub>2</sub>	86
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl	Трет.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OLi	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Al (OC <sub>4</sub> H <sub>9-трет.</sub> )	85
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> AlCl <sub>2</sub>	То же	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Al (OC <sub>4</sub> H <sub>9-трет.</sub> ) <sub>2</sub>	77
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl	CH <sub>3</sub> ( <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) CHOLi	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Al [OCHCH <sub>3</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>7-изо</sub> )]	80
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> AlCl <sub>2</sub>	То же	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Al [OCHCH <sub>3</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>7-изо</sub> )] <sub>2</sub>	74
AlCl <sub>3</sub>	» »	Al [OCHCH <sub>3</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>7-изо</sub> )] <sub>3</sub>	84

## Диспропорционирование

(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al	( <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>3</sub> Al	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Al (OC <sub>3</sub> H <sub>7-изо</sub> )	79
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al	То же	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Al (OC <sub>3</sub> H <sub>7-изо</sub> ) <sub>2</sub>	56
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al	(C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> O) <sub>3</sub> Al	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Al (OC <sub>7</sub> H <sub>15</sub> )	99
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al	То же	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Al (OC <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ) <sub>2</sub>	99

3. Реакцией перераспределения радикалов между трифенилалюминием и алколюлятами алюминия согласно уравнениям:



При нагревании эквимолекулярных количеств трифенилалюминия и алколюлята алюминия в бензоле в течение 30—40 мин. легко проходила реакция диспропорционирования. Конец реакции служила отрицательная проба Гилмана на присутствие трифенилалюминия. После отгонки растворителя и сушки в вакууме из реакционной смеси были выделены моно- и диалкоксипроизводные алюминийорганических соединений (табл. 1).

Все полученные алкоксипроизводные ароматических алюминийорганических соединений, за исключением производных, полученных из изопропилового спирта, представляют собой вязкие воскообразные вещества, хорошо растворимые в обычных органических растворителях. Моноизопропосидифенилалюминий был выделен высаживанием из эфирного раствора петролейным эфиром в виде белого порошка т.пл. 115°. Диизопропосидифенилалюминий получен аналогично и представляет собой белый порошок, смоляющий при нагревании в капилляре при 165° без плавления.

Алкоксипроизводные ароматических алюминийорганических соединений, полученные различными методами, идентичны по своим свойствам.

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

Поступило  
17 VI 1971

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> P. Arnaud Ind. Chim. belge, 34, 405 (1969). <sup>2</sup> И. П. Цукерваник, ЖОХ 15, 635 (1945). <sup>3</sup> Jashachi Японский пат. 148 (1953); Chem. Abstr., 48, 384 (1954). <sup>4</sup> G. Illari, L. Orsolini, Gazz., 78, 813 (1948). Chem. Abstr., 43, 5398 (1949). <sup>5</sup> Т. В. Талаласва, Г. В. Царева и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1964, 638.