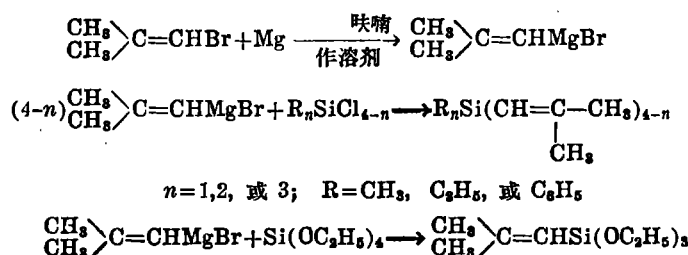


用異丁烯溴鎂制取 α -烯烴基硅烷

吳鈞和 陳珊妹

(复旦大学化学系)

烯基硅烷由于可以作为制取其他硅化物的原料,以及作为聚合物的单体,最近几年来对于其合成和性质的研究逐年增多,其中特别值得提到的是 A. Д. Петров 院士与其共同工作者的工作。 β -烯基硅烷易于从镁有机化合物与适当的烷基氯硅烷作用而制得^[1]; 单 α -烯基硅烷可用直接法或从卤代烷基硅烷脱去卤化氢的方法制备。至于含二个和二个以上的 α -烯基硅烷只能利用金属钠或锂有机化合物制得^[2]。Крестинский 曾指出 1-溴代异丁烯-[1]能和金属镁形成络合物而不能与卤代烷发生缩合作用^[3]。我们利用 Normant 的改进法^[4],使 1-溴代异丁烯-[1]与镁在四氢呋喃溶剂中生成异丁烯基溴化镁 $\left(\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \right) \text{C}=\text{CHMgBr}$,再与适当的烷基(苯基)卤代硅烷作用,合成一系列的烷基(苯基)异丁烯基硅烷,其中有些是尚未合成过的;又将这镁试剂与原硅酸乙酯作用,合成异丁烯基乙氧基硅烷。

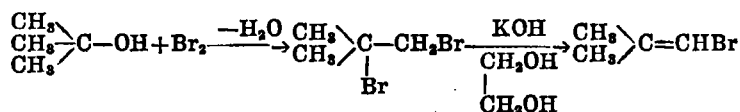


各化合物的产率及物理常数列于表 1。

所制得的烷基(苯基)異丁烯基硅烷很穩定,加熱到較高溫度時也不聚合,這是因為乙炔基的 β -碳原子上具有兩個甲基,使聚合作用發生障礙。

異丁烯基三乙氧基硅烷由于硅原子上直接連有三个乙氧基,易水解并产生聚合作用,所以此类單体遇稀酸或鹼以及放置在空气中若干時間都能生成聚合物;在稀鹼液作用下所生成的聚合体具极强的粘性。在合成異丁烯基三乙氧基硅烷时同时可分离出二異丁烯基二乙氧基硅烷(8%)。但將異丁烯基溴化鎂和原硅酸乙酯以2:1的量进行反应时,不能得到期望的二異丁烯基二乙氧基硅烷,溶液在加热蒸餾时就很快聚合。

原料 1-溴代異丁烯-[1]的制备是按照 Braude 的方法^[8]。



* 1958 年九月十五日收到。本文一部分曾在 1957 年七月中国化学会上海分会宣读。见中国化学会 1957 年度论文报告会摘要 169 页。

产率达到 51% (从叔丁醇计算) 而 Braude 所得的产率为 36%。这原料还可由异丁烯加溴生成的二溴代烃经碱溶液脱去溴化氢而制得^[4]。

在工作结束时, 看到 Rosenberg^[6] 用氯代乙烯在四氢呋喃溶液中得到乙烯基氯化镁, 从而制得多种烷基乙烯基硅烷。

表 1 化合物的物理常数和数据分析数据

化 合 物	沸 点 (°C)	产 率	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Si (%)	
					计算值	实验值	计算值	实验值
$(CH_3)_3SiCH=C-CH_3$ CH_3	111—112° (746 毫米)	51%	0.7418	1.4255	43.7	44.2	—	—
$(CH_3)_2Si(CH=C-CH_3)_2$ CH_3	174—174.5° (762 毫米)	90%	0.7957	1.4580	57.1	57.6	16.7 16.6	
$CH_3Si(CH=C-CH_3)_3$ CH_3	222.5° (760 毫米)	50%	0.8291	1.4800	70.5	71.3	13.5 13.4	
$(CH_3C=CH)Si(OC_2H_5)_3$ CH_3	196** (760 毫米)	17%	0.8973	1.4200	62.3	61.8	12.8 12.8	
$(CH_3-C=CH)_2Si(OC_2H_5)_2$ CH_3	78—80° (2 毫米)	—	—	n_D^{25} 1.4430	—	—	12.4	12.7 12.8
$(C_2H_5)_2Si(CH=C-CH_3)_2$ CH_3	75—76° (2 毫米)	18%	0.8409	1.4627	65.1**	64.2	—	—
$(C_6H_5)_3Si(CH=C-CH_3)$ CH_3	mp 134°	17%	—	—	—	—	8.9	9.1 9.1
$(C_6H_5)_2Si(CH=C-CH_3)_2$ CH_3	185—186° (10 毫米)	55%	d_4^{20} 0.9841	n_D^{20} 1.5640	96.3**	96.5	9.6	10.0 9.7
$(C_6H_5)Si(CH=C-CH_3)_3$ CH_3	152° (6 毫米)	35%	d_4^{20} 0.9330	n_D^{20} 1.5260	90.3	88.8	10.4	10.1 10.4

* A. Д. Перлов测定值, 184—185°/750 毫米。

** 以原子折射率加和所得的值, 余皆为键的和。

实 验 部 分

(一) 1-溴代异丁烯 $\begin{pmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{pmatrix} C=CHBr$ 的制备

依照 Braude 等的方法^[6], 由 250 克叔丁醇及 537 克溴, 得 1,2-二溴异丁烷 509 克, 沸点 38—42°/10mm。

将此产品在乙二醇 435 毫升中与氢氧化钾 167 克作用, 得 1-溴代异丁烯 275 克, 再在有钠存在下常压分馏, 收集沸点 91—95° 部分, 得 232 克 (产率 51%)。

(二) 异丁烯基溴化镁 $\begin{pmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{pmatrix} C=CHMgBr$ 的制备^[4]

在装有搅拌器、回流冷凝管及滴液漏斗的 500 毫升三颈瓶中放入 2.4 克钠屑 (0.10 克

分子), 20 毫升四氫呋喃, 及少許碘粒, 攪拌下加入溴乙烷 1 毫升, 反應立即開始, (若不發生反應可用熱水浴加熱), 然後滴入 13.5 克 1-溴代異丁烯-[1](0.10 克分子) 在 20 毫升四氫呋喃的溶液, 瓶內溶液溫度保持在 40—50° (無回流現象), 加完再將三頸瓶置於 70—80° 水浴中加熱半小時到一小時, 直到鎂全部作用完畢。

(三) 三甲基異丁烯基硅烷 $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right) \text{SiCH}=\text{C}-\text{CH}_3$ 的製備

7.5 克三甲基氯硅烷 (0.065 克分子) 在攪拌下滴到 0.15 克分子的異丁烯基溴化鎂的四氫呋喃溶液中, 反應時發熱並有白色固體析出 (鎂鹽); 加完, 再回流攪拌三小時。冷卻後用氯化銨水溶液分解過剩的異丁烯基溴化鎂和未起作用的三甲基氯硅烷, 用乙醚萃取兩次, 無水硫酸鈉干燥過夜。用維格氏分餾柱先蒸餾出乙醚和四氫呋喃, 然後收集沸點 108—112° 部分, 得產品 4.2 克 (產率 51%)。

(四) 二甲基二異丁烯基硅烷 $((\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3)_2)$ 的製備

溶 11 克二甲基二氯硅烷 (0.08 克分子) 於 20 毫升四氫呋喃中, 在攪拌下滴入到 0.2 克分子異丁烯基溴化鎂的四氫呋喃溶液中, 發生大量熱, 將反應瓶用冷水浴冷卻, 加完後回流三小時。經氯化銨液處理, 乙醚萃取, 及無水硫酸鈉干燥後, 在常壓下將乙醚蒸出, 減壓到 14 毫米收集沸點 64—68° 部分, 得 12 克 (產率 90%)。

(五) 甲基三異丁烯基硅烷 $(\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3)_3)$ 的製備

溶 12 克甲基三氯硅烷 (0.08 克分子) 於 20 毫升四氫呋喃的溶液, 加到 0.24 克分子異丁烯基溴化鎂的四氫呋喃溶液中, 加完後回流四小時, 水解後用乙醚萃取, 干燥過夜。在水泵減壓下蒸出溶劑, 然後用油泵減壓到 8 毫米, 經兩次蒸餾收集產品, 沸點 82—86°, 得 8.2 克 (產率 50%)。

(六) 二乙基二異丁烯基硅烷 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3)_2$ 的製備

16 克二乙基二氯硅烷 (0.1 克分子) 滴到 0.2 克分子異丁烯基溴化鎂的四氫呋喃溶液中, 加完後回流四小時, 以後操作同前, 溶劑蒸出後在 2 毫米經兩次蒸餾收集沸點 75—76° 部分, 得產品 3.6 克 (產率 18%)。

(七) 異丁烯基三乙氧基硅烷 $(\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH})\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 的製備

於 250 毫升三頸瓶中放入 50 克原硅酸乙酯 (0.24 克分子), 分批加入 0.2 克分子異丁烯基溴化鎂的四氫呋喃溶液。回流一天, 用抽氣過濾分離出所生成的固體, 用無水乙醚洗滌兩次。將洗液與濾液合併, 常壓下蒸出溶劑, 減壓到 12 毫米, 經兩次蒸餾收集沸點 80—

82°C 的产物 3.1 克(产率 17%)。將剩留液再减压蒸馏时又收集到沸点 78—80°/2 毫米的二異丁烯基二乙氧基硅烷 2 克(产率 8%)。

(八)三苯基異丁烯基硅烷($C_6H_5)_3Si(CH=C-CH_3)$ 的制备



三苯基氯硅烷是由四氯化硅与苯基溴化鎂作用而得,兩者的比例是 1:3.5。四氯化硅 73 克制得三苯基氯硅烷 63 克(产率 50%),沸点 230°/8 毫米,熔点 89—90°。尚分离出 10%的二苯基二氯硅烷。

溶 21 克三苯基氯硅烷(0.075 克分子)于 15 毫升四氫呋喃的溶液,滴到 0.12 克分子的異丁烯基溴化鎂的四氫呋喃溶液中,加完再回流兩天。用氯化銨冰水分解,乙醚萃取,干燥过夜。常压下蒸出溶剂,瓶内剩余物在冷却时即析出固体,濾出,用石油醚(60—90°)重結晶得 4 克三苯基異丁烯基硅烷(产率 17%),熔点 134°。

(九)二苯基二異丁烯基硅烷($C_6H_5)_2Si(CH=C-CH_3)_2$ 的制备



溶 21 克二苯基二氯硅烷(0.08 克分子)于 15 毫升四氫呋喃的溶液滴到 0.2 克分子的異丁烯基溴化鎂的四氫呋喃溶液中,加完回流一天。蒸出溶剂在减压下經過三次蒸馏,收集沸点 185—186°/10 毫米部分,得 13 克(产率 55%)。

(十)苯基三異丁烯基硅烷 $C_6H_5Si(CH=C-CH_3)_3$ 的制备



將 17 克苯基三氯硅烷(0.08 克分子)滴入到 0.3 克分子異丁烯基溴化鎂的四氫呋喃溶液中,加完回流一天。濾出固体,用乙醚洗滌,洗液和濾液合併,溶剂蒸出后减压蒸馏收集沸点 152°/6 毫米产物,得 7.5 克(产率 35%)。

摘 要

α -烯基硅烷可用 α -烯基鹵代物在四氫呋喃溶液中制成鎂試剂,然后再与适当的烷基(苯基)鹵代硅烷作用而得。我們合成多种烷基(苯基)異丁烯基硅烷,并确定其物理常数,这些化合物有热稳定性。用这一方法也合成異丁烯基三乙氧基硅烷,它容易水解而生成聚合物。異丁烯基溴化鎂和原硅酸乙酯以 2:1 的量反应时,未得到二異丁烯基二乙氧基硅烷;因为溶液加热蒸馏时它就很快聚合。

参 考 文 献

- [1] L. H. Sommer, L. J. Tyler and F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2872 (1948);
А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, *Изв. АН СССР ОХН*, 635 (1952); А. Д. Петров, Л. Л. Шуковская, *Изв. АН СССР, ОХН*, 564 (1952); А. Д. Петров, Г. И. Никишин, *Изв. АН СССР, ОХН*, 1128 (1952);
А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, В. И. Бойков, *Изв. АН СССР, ОХН*, 504 (1954).
- [2] А. Д. Петров, Г. И. Никишин, *ДАН СССР* **93**, 1049 (1953).
M. Kanazashi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **20**, 493 (1953).
А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев, *Изв. АН СССР, ОХН*, 461 (1956).
А. Д. Петров, Г. И. Никишин, *жог*, 1233 (1956).
А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев *ЖОХ*, 1535 (1957).
- [3] В. П. Крестинский, *ЖРФХО*, 52, 63, 75, 85 (1920).
- [4] H. Normant, *Compt. Rend.* **239**, 1512 (1954); *Bull. Soc. Chim.* 1455 (1957).
- [5] E. A. Braude and E. A. Evans, *J. Chem. Soc.* 3328 (1955).
- [6] S. D. Rosenberg, *J. Org. Chem.* **22**, 1200 (1957).

THE PREPARATION OF α -AIKENYLSILANES WITH
ISOBUTENYL MAGNESIUM BROMIDE

OU KUIN-HOU AND CHEN SEI-MEI

(Department of Chemistry, Fuh-tan University)

ABSTRACT

A series of alkyl (phenyl) *iso*-butenylsilanes have been prepared by the reaction of *iso*-butenyl-magnesium bromide with different alkyl (phenyl) chlorosilanes in tetrahydrofuran and their physical constants were determined.

With the same method, we have prepared *iso*-butenyl triethoxysilane. The latter was easily hydrolyzed and polymerized. When *iso*-butenylmagnesium bromide and tetraethoxysilane were mixed in proportion of 2:1, no di*iso*-butenyl diethoxy-silane was obtained.