

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
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3$	111—112° (746 毫米)	51%	0.7418	1.4255	43.7	44.2	—	—
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3)_2$	174—174.5° (762 毫米)	90%	0.7957	1.4580	57.1	57.6	16.7	16.6
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3)_3$	222.5° (760 毫米)	50%	0.8291	1.4800	70.5	71.3	13.5	13.4
$(\text{CH}_3\text{C}=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}})\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	196** (760 毫米)	17%	0.8973	1.4200	62.3	61.8	12.8	12.8
$(\text{CH}_3-\text{C}=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}})_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	78—80° (2 毫米)	—	—	n_D^{25} 1.4430	—	—	12.4	12.7 12.8
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3)_2$	75—76° (2 毫米)	18%	0.8409	1.4627	65.1**	64.2	—	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3)$	mp 134°	17%	—	—	—	—	8.9	9.1 9.1
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3)_2$	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
$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}(\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3)_3$	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°/760 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 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHBr}$ 的制备

依照 Braude 等的方法^[5], 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 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHMgBr}$ 的制备^[4]

在装有搅拌器、回流冷凝管及滴液漏斗的 250 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, 反应立即开始, (若不发生反应可用热水浴加热), 然后滴入 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, 瓶内溶液温度保持在 40—50° (无回流现象), 加完再將三頸瓶置于 70—80° 水浴中加热半小时到一小时, 直到鎂全部作用完毕。

(三) 三甲基異丁烯基硅烷 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3$ 的制备

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, 反应时发热并有白色固体析出(鎂鹽); 加完, 再回流攪拌三小时。冷却后用氯化銨水溶液分解过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, 无水硫酸鈉干燥过夜。用維格氏分餾柱先蒸餾出乙醚和四氫呋喃, 然后收集沸点 108—112° 部分, 得产品 4.2 克(产率 51%)。

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

溶 11 克二甲基二氯硅烷(0.08 克分子) 于 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, 发生大量热, 將反应瓶用冷水浴冷却, 加完后回流三小时。經氯化銨液处理, 乙醚萃取, 及无水硫酸鈉干燥后, 在常压下將乙醚蒸出, 减压到 14 毫米收集沸点 64—68° 部分, 得 12 克(产率 90%)。

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

溶 12 克甲基三氯硅烷(0.08 克分子) 于 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, 加完后回流四小时, 水解后用乙醚萃取, 干燥过夜。在水泵减压下蒸出溶剂, 然后用油泵减压到 8 毫米, 經兩次蒸餾收集产品, 沸点 82—86°, 得 8.2 克(产率 50%)。

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

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, 加完后回流四小时, 以后操作同前, 溶剂蒸出后在 2 毫米經兩次蒸餾收集沸点 75—76° 部分, 得产品 3.6 克(产率 18%)。

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

于 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, 用抽气過濾分离出所生成的固体, 用无水乙醚洗滌兩次。將洗液与濾液合併, 常压下蒸出溶剂, 减压到 12 毫米, 經兩次蒸餾收集沸点 80—

82°C 的产物 3.1 克(产率 17%)。將剩留液再减压蒸餾时又收集到沸点 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—CH₃)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—CH₃)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餾,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,溶剂蒸出后减压蒸餾收集沸点 152°/6 毫米产物,得 7.5 克(产率 35%)。

摘 要

α -烯烴基硅烷可用 α -烯烴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;因为溶液加热蒸餾时它就很快聚合。

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. Щуковская, *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 *diiso*-butenyl diethoxy-silane was obtained.