

甲基和苯基乙氧基硅烷的一步合成*

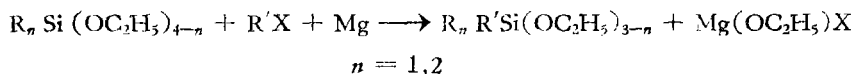
曹 怡 孙樹門 王葆仁

(中国科学院化学研究所)

含硅高分子化合物单体合成的主要方法是 Grignard 法和直接法。工业生产一般都采用直接法。但是直接法的产物是三功能、二功能和一功能单体的混合物。生产工厂对于各级单体的需要量不能恰与直接法所得的各级单体的比例相合,因此会发生不能平衡的现象。尤其是二功能单体需要量较大,如何将三功能单体变为二功能单体,常常成为突出的问题。此外,混合型单体如苯基甲基硅烷在制备耐热硅高分子化合物中据重要地位,而这类单体目前还不能用直接法合成。

这些问题都可以用 Grignard 法解决。可是一般 Grignard 合成都需使用大量乙醚作为溶剂和催化剂,在工业上应用不很方便。Андрянов 等^[1]曾以卤代烷烃或卤代芳烃和镁直接与原硅酸乙酯作用,一步合成烷基或芳基三乙氧基硅烷。在这反应中,原硅酸乙酯同时作为反应物、溶剂和催化剂。但是因为用的原硅酸乙酯过量,只能得到单取代的三功能单体。

现作者等试行推广此方法,即用已取代的乙氧基硅烷与溴甲烷或氯苯,以及金属镁相作用均能顺利再代入一甲基或苯基。这样就提供一简便方法将三功能单体变为二功能单体,二功能单体变为一功能单体。在制备混合型单体时尤属方便。通式如下:



此法与一般 Grignard 合成法比较,不但步骤省、不用乙醚,而且分离产品又较易。产率均在理论值 70% 以上。

实 验 部 分

以甲基取代乙氧基,曾采用两种方法,即封管法和皮囊法,封管法适用于小量制备,用溴甲烷较省,产率也较高(较皮囊法约高 5%)。皮囊法装置简单,可以制较大量单体。制备量曾达 5 克分子的规模而并无不便之处。在通入溴甲烷气体时,气流速度如控制适宜,皮囊并不涨大。以苯基取代乙氧基即用通常装置,溴苯和氯苯均可用,产率并无上下,而以氯苯为宜。以下是三种方法的示例。

(一)甲基取代

1. 封管法,以二甲基二乙氧基硅烷为例:

将甲基三乙氧基硅烷 35 克(0.2 克分子),镁屑 2.4 克(0.1 克分子)及微量碘放置在一直径约 2 毫米,长约 20 毫米的玻璃封管中。在于冰中冷却,倾入溴甲烷 11 克(0.12 克分

* 一九六〇年三月二十九日收到。本文曾于一九五六年八月在中国化学会论文报告会宣读。

子)。将管封好,以电热丝缠绕,置振荡器中于室温振荡。反应立即开始。当反应到一定程度时,镁盐彼此粘結,即緩緩加热繼續加速振荡,保持温度在 70° 左右,直到金属镁全部反应完毕,镁盐又复松散(約需三小时),停止加热和振荡。冷后开启封管,滤出镁盐,并以少量甲基三乙氧基硅烷洗滌。将滤液、洗液合并,用十理論板值的分餾柱进行分餾,收集 $113-115^{\circ}$ 的餾分,得二甲基二乙氧基硅烷 12 克,产率 81%。

2. 皮囊法,以苯基甲基二乙氧基硅烷为例:

将苯基三乙氧基硅烷 96 克 (0.4 克分子), 镁屑 4.8 克 (0.2 克分子) 置于三口瓶中, 瓶上装密封搅拌器、进气管和迴餾冷凝管。冷凝管上端接一足球胆。加热至迴餾, 徐徐通入溴甲烷气体 25 克 (0.26 克分子) 并搅拌。在通完气体后(約二小时)再迴餾一小时即放置候冷。滤出镁盐并以少量干苯洗滌。分餾, 取 $104-105^{\circ}/10$ 毫米餾份为产物, 得苯基甲基二乙氧基硅烷 31.5 克, 产率 75%。

(二) 苯基取代:

以苯基二甲基乙氧基硅烷为例:

二甲基二乙氧基硅烷 10 克, 镁屑 5 克 (0.2 克分子) 和氯苯 5 克一同置于具迴餾冷凝管、密封搅拌器及滴液漏斗的三口瓶中, 加入少量碘, 加热迴餾使反应开始。开始搅拌, 将二甲基二乙氧基硅烷 50 克 (总量 0.4 克分子) 与氯苯 20 克 (总量 0.2 克分子) 的混合物徐徐滴入, 約在三小时内滴完, 再迴餾一小时。冷后滤去镁盐, 以少量干苯洗滌。分餾, 取 $195-196^{\circ}$ 餾分为产物。得苯基二甲基乙氧基硅烷 27 克, 产率 75%。

实 驗 結 果

表 1 所列是以 0.4 克分子的乙氧基硅烷原料, 0.2 克分子金属镁和 0.26 克分子溴甲烷或 0.2 克分子氯苯作用所得的結果。甲基取代采用皮囊法。反应在緩緩迴流的温度进行。

表 1 苯基甲基乙氧基硅烷的一步合成

原 料		产 物					文 献
乙 氧 基 硅 烷	卤 化 烃	分 子 式	产 率 (%)	沸 点 ($^{\circ}\text{C}$)	比 重 d_{40}^{20}	折 射 率 n_D^{20}	
$\text{Si}(\text{OEt})_4$	MeBr	$\text{MeSi}(\text{OEt})_3$	73	142—3	0.9903	1.3842	[2]
$\text{MeSi}(\text{OEt})_3$	MeBr	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$	84	113—5	0.8876	1.3841	[2]
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$	MeBr	$\text{Me}_3\text{Si}(\text{OEt})$	78	74—5	0.7568	1.3738	[3]
$\text{PhSi}(\text{OEt})_3$	MeBr	$\text{PhMeSi}(\text{OEt})_2$	75	104—5 (10毫米)	0.9623	1.4680	[4]
$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$	MeBr	$\text{Ph}_2\text{MeSi}(\text{OEt})$	78	170—1 (15毫米)	1.0172	1.5430	[4]
$\text{Si}(\text{OEt})_4$	PhCl	$\text{PhSi}(\text{OEt})_3$	70	108—9 (15毫米)	1.0128		[5]
$\text{PhSi}(\text{OEt})_3$	PhCl	$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$	75	185—6 (10毫米)		1.5193	[6]
$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$	PhCl	$\text{Ph}_3\text{Si}(\text{OEt})$	76	201—2	—	—	[4]
$\text{MeSi}(\text{OEt})_3$	PhCl	$\text{PhMeSi}(\text{OEt})_2$	71.5	104—5 (10毫米)	0.9623	1.4680	[4]
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$	PhCl	$\text{PhMe}_2\text{Si}(\text{OEt})$	75	195—6	0.9228	1.4806	[4]
$\text{PhMeSi}(\text{OEt})_2$	PhCl	$\text{Ph}_2\text{MeSi}(\text{OEt})$	70	170—1	1.1172	1.5730	[4]

摘 要

溴甲烷或氯苯和金属镁作用于羟基三乙氧基硅烷可以一步合成二羟基二乙氧基硅烷,亦可作用于二羟基二乙氧基硅烷合成三羟基乙氧基硅烷。此法可不用乙醚,亦无需先制成 Grignard 试剂。操作方便,产率均在 70% 以上。

参 考 文 献

- [1] K. A. Андрианов и Р. Грибанова, *Ж. общ. хим.* **8**, 558 (1938).
- [2] H. W. Post and C. H. Hofrichter, Jr., *J. Org. Chem.* **5**, 572 (1940).
- [3] R. O. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1707 (1944).
- [4] W. H. Daudt and J. F. Hyde, *ibid.* **74**, 386 (1952).
- [5] H. W. Post and C. H. Hofrichter, Jr., *J. Org. Chem.* **4**, 363 (1939).
- [6] F. S. Kipping and A. G. Murray, *J. Chem. Soc.* 2734 (1927).

ONE STEP SYNTHESIS OF METHYL AND PHENYL ETHOXSILANES

TsOU I, SUN SUY-MUNG AND WANG PAO-JEN

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Di- or *tri*-substituted ethoxysilanes can be methylated or phenylated by the action of methyl bromide or chlorobenzene and magnesium in one step without the use of ether as solvent and catalyst. The manipulations are simple and the yields are high, over 70% theoretical.