

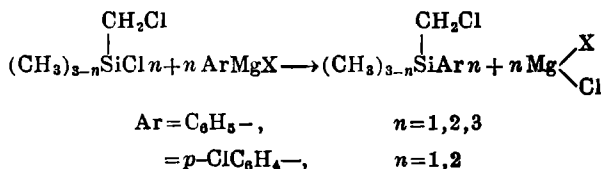
数种芳基卤甲基硅烷的合成*

黄志鏗 王葆仁

(中国科学院化学研究所)

作者等在前兩文中曾研究三甲基卤甲基硅烷与亲电试剂^[1]及亲核试剂^[2]的反应,并討論氯原子的活潑性。

为进一步研究硅烷的取代基团对于氯甲基上氯原子活潑性的影响,作者等以苯基或对氯苯基逐一代替三甲基氯甲基硅烷中的甲基,合成数种芳基甲基氯甲基硅烷,合成路綫如下:



这些化合物的氯原子除三苯基氯甲基硅烷外均可与碘化钾反应,形成相应的碘甲基化合物。三甲基碘甲基硅烷系以相应的氯化物借 Grignard 反应再与碘作用合成。这 Grignard 试剂也可与二氧化碳作用而生成相应的酸——三苯基羧甲基硅烷。各种产物的物理常数列于表 1:

表 1 芳基甲基氯甲基硅烷的物理常数

化 合 物	熔点, °C	沸点, °C/毫米	n_D^{20}	d_4^{20}
(C ₆ H ₅) ₃ SiCH ₂ Cl, I	113—114	132—133/47	1.5220	1.105
(C ₆ H ₅) ₂ (CH ₃)SiCH ₂ Cl, II		152—153/4.5	1.5806	
*(C ₆ H ₅) ₃ SiCH ₂ Cl, III				
(p-ClC ₆ H ₄) ₂ (CH ₃)SiCH ₂ Cl, IV		109—109.5/5	1.5360	
*(p-ClC ₆ H ₄) ₂ (CH ₃)SiCH ₂ Cl, V		170—172/2	1.5973	
*(C ₆ H ₅) ₂ (CH ₃)SiCH ₂ I, VI	113—114	103—104/3.5	1.5727	1.437
*(C ₆ H ₅) ₂ (CH ₃)SiCH ₂ I, VII		159—161/2.5	1.6182	
*(C ₆ H ₅) ₃ SiCH ₂ I, VIII				
*(p-ClC ₆ H ₄) ₂ (CH ₃)SiCH ₂ I, IX		120—121/2	1.5870	
*(p-ClC ₆ H ₄) ₂ (CH ₃)SiCH ₂ I, X		204—205/2.5	1.6310	
*(C ₆ H ₅) ₃ SiCH ₂ COOH, XI	92—93			1.557

* 系新化合物。

在合成碘化物时,作者等曾测定二苯基甲基氯甲基硅烷与二(对氯苯基)甲基氯甲基硅烷对于碘化钾的亲核取代反应速度常数,与文献^[6]及作者等前一报告^[2]的结果列于表 2:

* 1959 年七月三十一日收到。本文曾于 1957 年七月在中国化学会北京分会学术論文报告会宣读。

表2 芳基甲基氯甲基硅烷与碘化钾在丙酮溶液中作用的反应速度常数(50°C)

化 合 物	反应速度常数 (升·克分子 ⁻¹ ·秒 ⁻¹)
(C ₆ H ₅)(CH ₃) ₂ SiCH ₂ Cl	$3.14 \times 10^{-4[3]}$
(C ₆ H ₅) ₂ (CH ₃)SiCH ₂ Cl	5.83×10^{-5}
(p-ClC ₆ H ₄)(CH ₃) ₂ SiCH ₂ Cl	$7.17 \times 10^{-4[3]}$
(p-ClC ₆ H ₄) ₂ (CH ₃)SiCH ₂ Cl	3.44×10^{-4}
(CH ₃) ₃ SiCH ₂ Cl	$4.86 \times 10^{-4[2]}$

苯基的对位有吸电子的氯原子存在,则有利于配位的形成,亦即有利于反应的进行,从而抵消由于空间阻碍增大所引起的影响。因此,一个对氯苯基代替甲基时,反而稍增大反应速度,而代替二个时,速度也不显著减慢。

从表2可见,若芳基为苯基时,则随苯基代替甲基的数目增多,反应速度很快下降;三苯基氯甲基硅烷与碘化钾的反应进行很慢,在作用廿四小时后,原料几可全部回收,这主要是由于苯基的空间阻碍所致。若芳基为对氯苯基时,则虽然亦同样的增大空间阻碍,但由于这种取代反应曾认为是经由试剂与硅原子的配位^[2,3],因此在

实 验 部 分

苯基二甲基氯甲基硅烷 (I)

按一般方法使 47 克溴化苯(0.3 克分子)与 7.2 克镁(0.3 克分子)在 300 毫升干乙醚中起 Grignard 反应,将 28.6 克二甲基氯甲基氯硅烷(0.2 克分子)加入此 Grignard 试剂中,然后回馏搅拌十六小时。以稀盐酸处理反应产物,使镁盐全部溶完为止。分出醚层,依次以水、稀碳酸氢钠溶液及水洗滌,以氯化钙干燥后蒸去乙醚,减压下蒸馏出产物。沸点 132—133°/47 毫米,得 (I) 29 克(78.8%), n_D^{20} 1.5220。文献值^[4]: 沸点 138°/50 毫米, n_D^{20} 1.5212。

二苯基甲基氯甲基硅烷 (II)

按上法,从溴化苯 50 克(0.32 克分子),镁 7.7 克(0.32 克分子)及甲基氯甲基二氯硅烷 16.3 克(0.1 克分子),在 350 毫升乙醚中得 (II) 17 克(68.9%), 沸点 152—153°/4.5 毫米, n_D^{20} 1.5806, d_4^{20} 1.105。MR_D 计算值 74.64, 实验值 74.37。文献值^[5]: 沸点 198°/23 毫米, n_D^{20} 1.5785, d_4^{20} 1.101。

分析: C₁₄H₁₆ClSi

计算值%: Si, 11.37

实验值%: Si, 11.32

三苯基氯甲基硅烷 (III)

将 94 克溴化苯(0.6 克分子)和 14.4 克镁(0.6 克分子)在 600 毫升乙醚中制成 Grignard 试剂,加入氯甲基三氯硅烷 27.4 克(0.15 克分子),回馏搅拌一小时。蒸去乙醚,残余物以油浴在 110° 附近加热八小时。倾回蒸出的乙醚,以稀盐酸进行水解,分出醚层,依法洗滌干燥,蒸去乙醚,以乙醇复结晶,得产物 32 克(70%), 熔点 113—114°。

分析: C₁₀H₁₇ClSi

计算值%: Si, 9.09

实验值%: Si, 9.08

对-氯苯基二甲基氯甲基硅烷 (IV)

按制备(I)的方法,从对氯溴苯 38.5 克(0.2 克分子),镁 4.8 克(0.2 克分子)及二甲基

氯甲基氯硅烷 21.5 克 (0.15 克分子), 在 250 毫升乙醚中得 (IV) 18.0 克 (54.8%)。沸点 $109-109.5^{\circ}/5$ 毫米, n_D^{20} 1.5360, d_4^{20} 1.146。 MR_D 計算值 59.78, 實驗值 59.63。 文献值^[3]: 沸点 $260.5^{\circ}/755$ 毫米, n_D^{25} 1.5350。

二(对氯苯基)甲基氯甲基硅烷 (V)

按上述方法, 从对氯溴苯 64 克 (0.33 克分子), 鎂 8 克 (0.33 克分子) 及甲基氯甲基二氯硅烷 16.1 克 (0.1 克分子), 在 350 毫升乙醚中得 (V) 17 克 (54.0%)。 沸点 $170-172^{\circ}/2$ 毫米, n_D^{20} 1.5973, d_4^{20} 1.271。 MR_D 計算值 84.32, 實驗值 84.59。

分析: $C_{14}H_{10}Cl_6Si$

計算值%: Si, 8.89

實驗值%: Si, 8.93

苯基二甲基碘甲基硅烷 (VI)

以 (I) 18.5 克 (0.1 克分子) 与碘化鉀 33 克 (0.2 克分子) 在 160 毫升干丙酮中共回餾四十五小时。 蒸去丙酮, 加水 50 毫升, 以乙醚抽提三次。 醚溶液以水洗滌, 氯化鈣干燥, 蒸去乙醚, 行减压蒸餾得 (VI) 21 克 (79.7%)。 沸点 $103-104^{\circ}/3.5$ 毫米, n_D^{20} 1.5727, d_4^{20} 1.437。 MR_D 計算值 62.90, 實驗值 63.33。

分析: $C_9H_{10}ISi$

計算值%: Si, 10.16

實驗值%: Si, 9.37

二苯基甲基碘甲基硅烷 (VII)

以 (II) 11.8 克 (0.05 克分子) 与碘化鉀 16.6 克 (0.1 克分子) 在 80 毫升干丙酮中共回餾四晝夜, 然后按上法处理得 (VII) 14 克 (82.8%)。 沸点 $159-61^{\circ}/2.5$ 毫米, n_D^{20} 1.6182, d_4^{20} 1.409。 MR_D 計算值 82.78, 實驗值 84.13。

分析: $C_{14}H_{15}ISi$

計算值%: Si 8.30

實驗值%: Si, 8.39

对氯苯基二甲基碘甲基硅烷 (IX)

以 (IV) 13.5 克 (0.0615 克分子) 与碘化鉀 20.4 克 (0.123 克分子) 在 80 毫升干丙酮中共回餾一晝夜, 然后按上法处理得 (IX) 16.5 克 (86.5%), 沸点 $120-122^{\circ}/2$ 毫米, n_D^{20} 1.5830, d_4^{20} 1.514。 MR_D 計算值 67.80, 實驗值 68.56。

分析: $C_9H_{12}ClISi$

計算值%: Si 9.04

實驗值%: Si, 9.14

二(对氯苯基)甲基碘甲基硅烷 (X)

以 (V) 4 克与碘化鉀 5 克在 20 毫升干丙酮中共回餾五十小时, 繼按上法处理, 得 (X) 3.8 克 (73.8%)。 沸点 $204-205^{\circ}/2.5$ 毫米, n_D^{20} 1.6310, d_4^{20} 1.557。 MR_D 計算值 92.46, 實驗值 93.16。

分析: $C_{14}H_{10}Cl_2ISi$

計算值%: Si, 6.89

實驗值%: Si, 7.01

三苯基氯甲基硅烷(III)与碘化钾或丙二酸二乙酯钠的作用 分别将 III 与碘化钾或丙二酸二乙酯钠作用廿四小时, 结果(III)几乎定量回收, 回收物与纯物的混合熔点并不降低。

三苯基氯甲基硅烷(III)与氢氧化钾的作用 将(III) 3.08 克(0.01 克分子)与氢氧化钾 3 克在 50 毫升乙醇中回流两小时, 冷后, 反应物以乙酸中和至呈中性, 加水 200 毫升稀释。然后以乙醚抽提三次, 抽提液蒸去乙醚, 残渣以乙醚与石油醚的混合溶剂复结晶, 得 1.2 克, 熔点 154—156°, 系三苯基氯甲基硅烷。文献值^[6]熔点 155°。

三苯基氯甲基硅烷(III)与镁的作用 将(III)与镁加入少量碘在干乙醚中加热数小时未起作用。但加入与(III)等当量的溴乙烷, 则生成 Grignard 试剂。

(III) 3.08 克(0.01 克分子), 溴乙烷 1.09 克(0.01 克分子)及镁 0.48 克(0.02 克分子), 在 50 毫升干乙醚中回流四小时, 此时镁几乎全部作用。将所得的 Grignard 试剂行酸硷滴定, 若以 C_2H_5MgBr 的产率为 90% 计算, 则 $(C_6H_5)_3SiCH_2MgCl$ 的产率约为 75% 自上述滴定液中以乙醚抽提, 抽提液蒸去乙醚后, 以石油醚复结晶, 得无色结晶, 三苯基氯甲基硅烷, 熔点 65.5—66.5°, 文献值^[7]熔点 67°。

三苯基碘甲基硅烷(VIII)

按上法自 3.08 克 III (0.01 克分子) 制得 Grignard 试剂, 加入 7.62 克碘 (0.03 克分子) 的乙醚溶液, 加完后, 回流十分钟。冷后, 先以硫代硫酸钠溶液洗涤 (除去多余的碘), 然后以水洗涤。用无水硫酸钠干燥后蒸去乙醚, 以石油醚复结晶, 得 VIII 2.28 克 (57.0%), 熔点 113—114°。与(III)的混合熔点为 110—112°。

分析: $C_{19}H_{17}ISi$

计算值%: Si, 7.17

实验值%: Si, 7.47

三苯基羧甲基硅烷(XI)

按上述方法自 0.62 III (0.002 克分子) 制得 Grignard 试剂后, 通入干燥的二氧化碳气, 直至不再吸收为止。加入 2% 鹽酸 30 毫升进行水解, 分出醚层, 水层再以乙醚抽提两次。合併醚液, 以水洗涤后, 以无水硫酸钠干燥。蒸去大部分乙醚后, 加入少量石油醚, 得无色柱状结晶, 重 0.19 克 (30%), 熔点 92—93°。

分析: $C_{20}H_{18}O_2Si$

计算值%: Si, 8.81

实验值%: Si, 8.62

反应速度常数的测定 所用的试剂, 溶剂及实验方法皆同作者等的前一报告^[2], 结果见表 2。

摘 要

将甲基氯甲基氯硅烷与苯基或对氯苯基溴化镁作用, 可制得含苯基或对氯苯基的甲基氯甲基硅烷 $[(CH_3)_3(Ar)_nSiCH_2Cl]$ 。这些氯甲基硅烷与碘化钾在丙酮溶液中作用, 可得相应的碘甲基硅烷。由于三苯基氯甲基硅烷与碘化钾反应太慢, 相应的碘化物系借 Grignard 试剂与碘作用合成。作者等并测定其中若干亲核取代反应的速度常数, 结果说

明苯基增多,反应速度大为降低,而对氯苯基则影响很小。

参 考 文 献

- [1] 黄志鏞, 王葆仁, 化学学报 23, 291 (1957).
- [2] 黄志鏞, 王葆仁, 同上 25, 330 (1959).
- [3] C. Eaborn and J. C. Jeffrey, *J. Chem. Soc.* 4266 (1954).
- [4] L. H. Sommer *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 71, 1509 (1949).
- [5] Dow Corning Corp., *Brit.* 630952, Oct. 24, 1949.; *C. A.* 44, 4491 (1950).
- [6] W. Dilthey und F. Eduardoff, *Ber.* 37, 1139 (1904).
- [7] H. Marsden and F. S. Kipping, *J. Chem. Soc.* 93, 198 (1908).

THE SYNTHESIS OF SOME ARYL METHYL HALOMETHYL SILANES

HUANG CHIH-TANG and WANG PAO-JEN

(*Institute of chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Phenyl or *p*-chlorophenyl magnesium bromide was allowed to react with methyl chloromethyl chlorosilanes, giving phenyl or *p*-chlorophenyl methyl chloromethyl silanes of the general formula $(\text{CH}_3)_3 \text{Ar}_n \text{SiCH}_2\text{Cl}$. The corresponding iodomethyl compounds were obtained by treating the chloromethyl compounds with potassium iodide in acetone. Triphenyl iodomethyl silane was synthesized through the reaction of Grignard reagent and iodine. The rate constants of some above-mentioned nucleophilic substitution reactions were measured. The results revealed that, the introduction of phenyl group in place of the methyl decreased the reactivity of the α -chlorine atom, while that of the *p*-chlorophenyl group exerted little effect.