第 24 卷 第 2 期
1958 年 4 月

化 學 學 報
ACTA CHIMICA SINICA

Vol. 24, No. 2
Apr., 1958

硅有機化合物 I.

應用 Wurtz 反應合成四芳基硅烷*

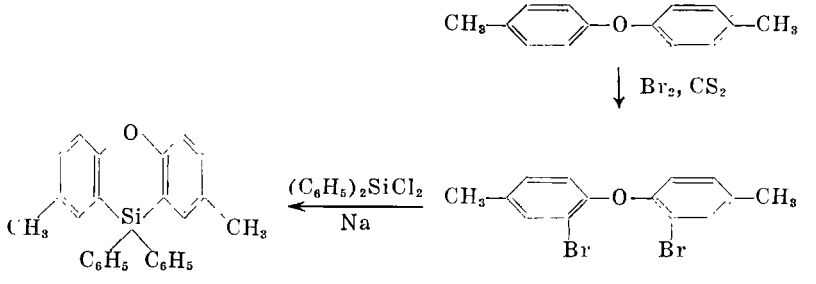
于同隱　徐凌雲　吳世暉

(復旦大學化學系)

從四氯化硅合成四芳基硅烷，最早應用 Wurtz 反應。一八八五年 Polis 已用這法製得四苯基硅烷[1]。在硅有機化合物中常用的 Grignard 反應，一般不適宜於四芳基硅烷的合成，因爲產物中往往祇引進三個芳基，除非在高溫才能引入第四個[2]。近年來廣泛應用金屬鋰，優點是反應力强，並能够分步引進一至四個芳基，完成了許多金屬鎂所不易完成的反應，特別是有位阻現象的反應[3]。鑒於 Wurtz 反應的文獻不多[4-6,12]，所以作四芳基硅烷及其有關化合物合成的研究。

Wurtz 反應一般用於合成四個相同芳基的硅烷。估計芳基氯硅烷會和鹵代芳烴作用，就有可能製取含兩種不同芳基的硅烷。這樣，從三苯基氯硅烷、二苯基二氯硅烷和對溴甲苯作用分別得出三苯基對甲苯基硅烷和二苯基二-(對甲苯基)硅烷。

應用上述製備方法於合成含硅原子的雜環化合物時，從二苯基二氯硅烷和 2,2′-二溴-4, 4′-二甲基二苯醚順利合成 2, 7-二甲基-9, 9-二苯基-9, 10-硅氧雜-9, 10-二氫化蒽 (II)。



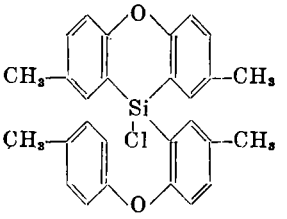
(II)　　(I)

4,4′-二甲基二苯醚的溴化，在文獻中報導不同[7,8]，並且都沒有證明溴原子在苯環中的位置。我們在常溫用二硫化碳作溶劑進行溴化，得到熔點爲 77.5—79° 的產物，其中溴原子是在 2,2′-位，這從它能和二苯基二氯硅烷生成雜環化合物而獲得證明。

當芳基的隣位有取代基時，例如 α-萘基和隣甲苯基等，在合成時有位阻現象，大致是 α-萘基 > 隣甲苯基 > β-萘基的次序[9]。應用 Grignard 反應，即使在高溫也得不到四

* 1957 年十一月廿八日收到。

取代硅烷，祇是用了較活潑的鋰，才完成這些四芳基硅烷的合成[10,11]。試用鈉和四氯化硅來合成時，我們僅能從位阻現象最小的β-溴萘得到四-(β-萘基)硅烷，而從α-溴萘和鄰溴甲苯都祇得到三取代的氯硅烷。



(III)

同樣，用 2,2′-二溴-4, 4′-二甲基二苯醚和四氯化硅起反應時，得不到螺構的硅氧雜環化合物，產物根據分析的結果可能是 2, 7-二甲基-9-氯-9-[2′-(4′, 4″-二甲基二苯醚)]-9, 10-硅氧雜-9, 10-二氫化蒽 (III)。由於位阻的關係，四氯化硅祇能和三個苯環作用，第四個苯環上的溴原子大致在反應中被鈉還原而除去，像這種還原作用在文獻中不乏類似的報導[13]。

實　驗　部　分*

三苯基對甲苯基硅烷： 燒瓶內置 2 克鈉粉和 40 毫升無水乙醚，緩緩滴入 10 克三苯氯硅烷、5.8 克對溴甲苯和 150 毫升無水乙醚的混合物。迴流一小時後，濾去無機鹽。濃縮濾液得到產物 3.6 克（產率 30%），在乙酸乙酯中重結晶三次後爲白色晶體，熔點 140°（文獻[14]140—141°）。

分析：$C_{25}H_{22}Si$

計算值%：　Si,　8.01

實驗值%：　Si,　8.19

二苯基二-(對甲苯基)硅烷： 用相同方法從 5 克鈉粉、17 克對溴甲苯和 13 克二苯二氯硅烷製得產物 11 克(產率 59%)。在乙酸乙酯-甲醇中重結晶四次後爲白色晶體，熔點 121—122°(文獻[14] 121—122°)。

分析：$C_{26}H_{24}Si$

計算值%：　Si,　7.69

實驗值%：　Si,　7.84

2,2′-二溴-4, 4′-二甲基二苯醚(I)： 溶 20 克 4, 4′-二甲基二苯醚[15] 於 40 毫升無水二硫化碳中，加入三滴吡啶和兩三顆碘晶體作爲鹵素載體。緩緩滴入 32.4 克溴的二硫化碳(10 毫升)溶液，於 20° 放置十二小時。蒸去溶劑，用飽和亞硫酸氫鈉和水洗滌，產物 33.5 克(產率 93%)。在石油醚 (40—60°) 中重結晶二次後得出白色粒狀晶體，熔點 77.5—79°。定性分析知含溴。

分析：$C_{14}H_{12}OBr_2$

計算值%：　C, 47.23;　　H, 3.40

實驗值%：　C, 46.97, 47.10;　H, 3.64, 3.62

2,7-二甲基-9, 9-二苯基-9, 10-硅氧雜-9,10-二氫化蒽(II)： 從 1.8 克鈉粉、7.1 克 2,2′-二溴-4, 4′-二甲基二苯醚和 5 克二苯基二氯硅烷按前法作用後，迴流加熱十六小時。用乙醇分解未作用的鈉，傾入水中，用苯萃取。蒸去溶劑後得到白色晶體，重 3.1 克（產率

* 碳氫分析由本系王彩雲同志代做。熔點未經校正。

41%)。自乙酸乙酯中重結晶兩次,得白色片狀結晶,熔點 174°。

分析: $C_{26}H_{22}OSi$

計算值%: C, 82.54; H, 5.85; Si, 7.41

實驗值%: C, 82.40, 82.34; H, 5.82,5.83; Si, 7.37,7.23

四-(β-萘基)硅烷: 將 50 克 β-溴萘、10 克四氯化硅和 150 毫升無水乙醚的混合物緩緩滴入 11.5 克鈉粉和 30 毫升無水乙醚中,迴流加熱十小時。用苯萃取,進行水汽蒸餾,剩餘物用乙醚洗滌,得產物 9.6 克(產率 30%)。在乙酸乙酯中重結晶二次後產物爲白色晶體,熔點 216—217° (文獻[16] 216—217°)。

分析: $C_{40}H_{28}Si$

計算值%: Si, 5.24

實驗值%: Si, 5.53

三-(α-萘基)氯硅烷: 將 50 克 α-溴萘、10 克四氯化硅和少量無水乙醚的混合物,滴加於 11.5 克鈉粉和少量無水乙醚,加完後迴流加熱二小時。加入甲苯使反應溫度提高,再迴流加熱六小時。過濾,蒸去溶劑得到粗產品,在乙酸乙酯中重結晶得到白色結晶 1.5 克(產率 4.2%),熔點 209—210° (文獻[17] 210—211°),定性分析知含氯。

分析: $C_{30}H_{21}SiCl$

計算值%: Si, 6.32

實驗值%: Si, 6.35, 6.53

三-(鄰甲苯基)氯硅烷*: 將 52 克鄰溴甲苯、18 克四氯化硅和少量無水乙醚的混合液滴加於 18 克鈉粉和少量無水乙醚中,迴流加熱二十小時。過濾,蒸去溶劑得金黃色粘狀物,再進行減壓蒸餾,收集沸點 245—255°/19 毫米的蒸餾物。用石油醚重結晶,得到產物 5.2 克(產率 15%)。再用石油醚重結晶四次,熔點 106—107°(文獻[18] 115.5—116)。定性分析知有氯存在。

分析: $C_{21}H_{21}SiCl$

計算值%: Si, 8.33

實驗值%: Si, 8.29

2, 7-二甲基-9-氯-9-[2′-(4′, 4″-二甲基二苯醚)]-9, 10-硅氧雜-9, 10-二氫化蒽(III): 將十克 2, 2′-二溴-4, 4′-二甲基二苯醚與 15 毫升無水異戊醚、2.5 克四氯化硅混合,加至裝有 3 克鈉粉的圓底燒瓶內。用油浴加熱,於 120° 時開始反應,維持在130—140。半小時。趁熱傾出異戊醚溶液,殘渣用熱苯萃取。溶劑冷却時析出固體產物,重 1.4 克(產率 22%)。用乙酸乙酯重結晶得出白色晶體,熔點 220—222°。定性分析知含氯。

分析: $C_{28}H_{25}O_2ClSi$

計算值%: C, 73.57; H, 5.52; Si, 6.15

實驗值%: C, 73.51, 73.99; H, 5.38,5.53; Si, 5.80, 6.45

摘 要

(1) 應用 Wurtz 反應合成包含兩種不同取代基的四芳基硅烷,其中包括三苯基對

* 摘自房世明畢業論文(1957)。

甲苯基硅烷、二苯基二-(對甲苯基)硅烷、和2,7-二甲基-9,9-二苯基-9,10-硅氧雜-9,10-二氫化蒽，後者是一個有硅、氧兩種雜原子的雜環化合物。

(2) 用 Wurtz 反應合成隣位有取代基的芳基硅烷時，一般得不到四芳基硅烷，而祇得三取代的氯硅烷。

參 考 文 獻

[1] A. Polis, *Ber.* **18**, 1542 (1885).
[2] N. W. Cusa and F. S. Kipping, *J. Chem. Soc.* 1040 (1933).
[3] H. Gilman and R. N. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 1675 (1946).
[4] W. C. Schumb, J. Ackerman and C. M. Saffer, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 2486 (1938).
[5] L. Spialter, D. C. Priest and C. W. Harries, *Ibid.* **77**, 6227 (1955).
[6] H. A. Clark *et al.*, *Ibid.* **73**, 3798 (1951).
[7] A. Mailhe et M. Murat, *Compt. rend.* **154**, 603 (1912).
[8] A. N. Cook, *J. Am. Chem. Soc.* **33**, 254 (1911).
[9] А. Д. Петров, В. С. Чугунов, *ДАН СССР* **77**, 815 (1951).
[10] А. Д. Петров, Т. И. Чернышева, *ДАН СССР* **89**, 73 (1953).
[11] G. N. R. Smart, H. Gilman and H. W. Otto, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5193 (1955).
[12] W. C. Schumb and C. M. Saffer, *Ibid.* **61**, 364 (1939).
[13] W. S. Rapson and R. G. Shuttleworth, *J. Chem. Soc.* 487 (1941).
[14] H. Gilman, C. G. Brannen and R. K. Ingham, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3916 (1955).
[15] J. Reilly, P. J. Drumm and H. S. B. Barrett, *J. Chem. Soc.* 67 (1927).
[16] H. Gilman and C. G. Brannen, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4280 (1950).
[17] H. Gilman and C. G. Brannen, *Ibid.* **73**, 4640 (1951).
[18] H. Gilman G. N. R. Smart, *J. Org. Chem.* **15**, 720 (1950).

ORGANOSILICON COMPOUNDS I.

THE APPLICATION OF WURTZ REACTION TO THE SYNTHESES OF TETRAARYLSILANES

YU TUNG-YIN, HSU LIN-YUEN and WU SHIH-HUEI

(Department of Chemistry, Fuh-Tan University)

ABSTRACT

The following tetraarylsilanes, which contain two different kinds of radicals, have been synthesized by means of Wurtz reaction. They are triphenyl-*p*-tolylsilane, diphenyldi-*p*-tolylsilane and 2,7-dimethyl-9,9-diphenylsilicoxanthene, and the last one is a new heterocyclic compound containing silicon and oxygen as the hetero-atoms.

When Wurtz reaction was applied to the synthesis of tetraarylsilanes with *ortho*-substituent in the aryl groups, only triarylchlorosilanes were obtained in low yield even at a higher reaction temperature.