

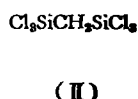
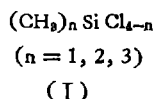
甲基氯矽烷的氯化*

黃志鏜 王葆仁

(中國科學院有機化學研究所)

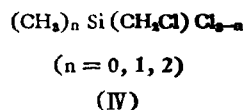
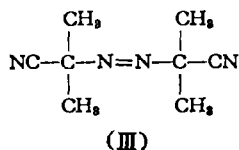
Kharasch 和 Brown^[1] 報告氯化硫鹽在過氧化苯甲醯存在下對脂肪族碳化氫及其衍生物的氯化反應,並說明此反應係經自由基式的歷程。此後 Whitmore, Sommer 等人^[2]亦廣泛地應用此法於烷基矽烷的氯化,認為是製備單氯化烷基矽烷的有效方法。

甲基氯矽烷(I)這一類化合物在它們的沸點溫度不能為氯化硫鹽和過氧化苯甲醯所氯化,這事實是以 Si-Cl 鍵能減退 α -位甲基活性來說明^[2,3]。但是在有高沸點的惰性溶劑存在時三甲基氯矽烷^[3a],甚至甲基三氯矽烷^[3b]亦能氯化;而 Петров 等^[4]進行具有更多 Si-Cl 鍵的化合物如二(三氯矽烷基)甲烷(II)(沸點 165°/700mm)的氯化,不用溶劑亦獲得滿意的結果。



從這些結果看來,甲基氯矽烷雖以 Si-Cl 鍵的存在減低了活性,但如反應溫度夠高,能使過氧化苯甲醯產生足夠的自由基,仍可引起氯化作用。Whitmore, Sommer 等在甲基氯矽烷的沸點溫度進行氯化,溫度較低(它們的沸點都低於 70°),此時過氧化苯甲醯分解速度緩慢,產生的自由基太少,因而未能使作用進行。

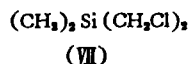
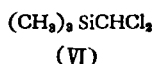
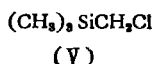
根據上面的設想,作者等採用在低溫時具有較大分解速度的偶氮雙異丁腈(III)為自由基引發劑,使甲基氯矽烷在它們的沸點和氯化硫鹽相作用,結果均能得氯化的產物——甲基氯甲基氯矽烷(IV)。



* 1956 年 1 月 8 日收到。

實驗結果尚顯示甲基氯矽烷的氯化速度，隨着矽氯鍵的增多而降低，這一方面固由於甲基的減少使氯化的機會減少，一方面也表示矽氯鍵可使 α -甲基上氫原子的活性減退。增加引發劑的用量可以增加氯化反應的速度。

利用自由基式氯化矽烷中的甲基，除了可以製備單氯化物外亦可以製備二氯化物。作者等以三甲基氯甲基矽烷 (V) 進行氯化，此時由於該矽烷的沸點較高 ($97-98^\circ$)，其中又無矽氯鍵，因此過氧化苯甲醯即可以引發。反應進行頗為迅速，產物中包含三甲基二(氯甲基)矽烷 (VI) 和二甲基二(氯甲基)矽烷 (VII)，前者產量較後者產量稍多。



在脂肪族碳化氫氯化時，第二個氯原子的代入，總是儘可能取得遠離第一個氯原子的位置^[1]，而在矽烷氯化時，已經受氯化而形成的氯甲基往往比甲基更易於氯化。

實 驗 部 分

甲基三氯矽烷的氯化

甲基三氯矽烷係從溴化甲基鎂和過量的四氯化矽相作用製得^[5]，經以 20 個理論板值的分餾柱分餾，沸點為 $65-66^\circ$ 。

在一 100 毫升雙頸圓底燒瓶上，一頸插溫度計，使溫度計的汞球將達到瓶底，另一頸接一迴流冷凝管，其上再接一以碎冰冷却的迴流器，此器的出口處經過氯化鈣管引入水中以吸收發生的氣體。在圓底瓶內放置甲基三氯矽烷 60 克 (0.4 克分子) 和新蒸餾過的氯化硫磺 54 克 (0.4 克分子)，熱至迴流以趕去瓶內的空氣，加入偶氮雙異丁腈* 0.33 克 (0.002 克分子，相當於甲基三氯矽烷的 0.5% 克分子)，繼續加熱維持其迴流。在作用 24 小時 (分三天) 後，進行分餾，取 $118-130^\circ$ 餾分 (重 10 克) 再分餾一次，得氯甲基三氯矽烷，沸點 $120-123^\circ/756\text{mm}$ 。

分析: $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$

計算值%: 可水解氯, 57.9

實驗值%: 可水解氯, 58.1

前餾部分 (沸點 $65-75^\circ$) 為甲基三氯矽烷和氯化硫磺的混合物，重達 54.5 克；沸點高於 130° 之部分重 10 克。

二甲基二氯矽烷的氯化

二甲基二氯矽烷係從二甲基二乙氧基矽烷與五氯化磷作用製得^[6]，沸點 $69-71^\circ$ 。

* 係由本所樂嘉偉同志供給。

氯化的儀器和步驟與上節相同。曾分別試用 0.5% 克分子和 0.1% 克分子比例的偶氮雙異丁腈以相比較，結果以用 0.5% 克分子引發劑的作用速度為快，而在產率方面則以用 0.1% 者較佳，茲分述於下：

(1) 原料用量為二甲基二氯矽烷 55 克 (0.43 克分子)，氯化硫鹽 58 克 (0.43 克分子)，偶氮雙異丁腈 0.35 克 (0.00215 克分子，0.5% 克分子比例)。當作用物迴流 5 小時後，溫度即升至 100°。進行分餾後得 119—125°/754mm 餾分為產物甲基氯甲基二氯矽烷，重 19.5 克。

分析： $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiCl}_2$

計算值%：可水解氯，43.4

實驗值%：可水解氯，43.7

前餾部分 (69—119°) 包括未作用的原料重 19 克；高沸點部分 (>125°) 重 26 克。

(2) 原料用量為二甲基二氯矽烷 45 克 (0.35 克分子)，氯化硫鹽 47 克 (0.35 克分子)，偶氮雙異丁腈 0.06 克 (0.00035 克分子，0.1% 克分子比例)。作用物在迴流 10 小時後，溫度升至 90°，再加熱 2 小時亦不再上昇。進行分餾後得 119—126°/761mm 餾分為產物，重 18.5 克。

分析： $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiCl}_2$

計算值%：可水解氯，43.4

實驗值%：可水解氯，43.7

前餾部分重 20 克；高沸點部分重 14 克。

三甲基氯矽烷的氯化

三甲基氯矽烷係從六甲基二矽氧烷以硫酸和氯化銨相作用製得^[7]，沸點 56—58°。

三甲基氯矽烷，按照上述方法氯化，用 0.1% 克分子比例的偶氮雙異丁腈為引發劑，作用甚為迅速，3 小時即已完全，但在分餾時只得到具有強烈葱蒜味的高沸點產物。如將作用瓶塗黑，並以錫紙包裹以隔絕光線，可以得較滿意的結果。

原料用量為三甲基氯矽烷 46 克 (0.42 克分子)，氯化硫鹽 57 克 (0.42 克分子)，偶氮雙異丁腈 0.07 克 (0.00042 克分子，0.1% 克分子比例)。當作用物迴流 6 小時後，溫度升至 100°，此時進行分餾，沸點 113—115°/750mm 的餾分為產物二甲基氯甲基氯矽烷，重 18 克。

分析： $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiCl}$

計算值%：可水解氯，24.8

實驗值%：可水解氯，24.9

前餾部分和高沸點部分各重 16 克。

三甲基氯甲基矽烷的氯化

純三甲基氯甲基矽烷可用“直接法”產物進行氣相光氯化法^[8], 餾取 115—125° 的部分, 再和溴化甲基鎂行 Grignard 作用製得, 沸點 97—98°; n_D^{20} 1.4180。

以三甲基氯甲基矽烷 61.5 克(0.5 克分子), 氯化硫醴 67.5 克(0.5 克分子)和過氧化苯甲醴 0.11 克(0.0005 克分子, 0.1% 克分子比例), 在上述儀器中進行迴流加熱, 約在 2½ 小時後作用衰退, 進行分餾, 得沸點 130—135°/755mm, n_D^{20} 1.4452, n_D^{25} 1.4435 的三甲基(二氯甲基)矽烷(重 13.5 克)和沸點 159—163°/755mm, n_D^{20} 1.4595, n_D^{25} 1.4576 的二甲基二(氯甲基)矽烷(重 10 克)兩個餾分。文獻數據^[9]: $(CH_3)_3SiCHCl_2$, 沸點 133—134°/749mm, n_D^{25} 1.4430; $(CH_3)_2Si(CH_2Cl)_2$, 沸點 160—161°/749mm, n_D^{25} 1.4573。前餾部分重 23 克, 高沸點部分重 7 克。

摘 要

甲基氯矽烷可以在偶氮雙異丁腈的引發作用下, 用氯化硫醴進行氯化反應, 得到相應的單氯化產物。反應進行速度隨着被氯化的矽烷中所含之矽氯鍵增多而減慢。增加引發劑的份量可以增加反應速度。

三甲基氯甲基矽烷可以用氯化硫醴與過氧化苯甲醴進行氯化, 得三甲基(二氯甲基)矽烷和二甲基二(氯甲基)矽烷。

參 考 文 獻

- [1] M. S. Kharash and H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* (a) **61**, 2142 (1939); (b) **62**, 926 (1940).
- [2] (a) L. H. Sommer and F. C. Whitmore, *ibid.* **68**, 485 (1946).
(b) L. H. Sommer, E. Dorfman, G. M. Goldberg and F. C. Whitmore, *ibid.* **68**, 488 (1946).
(c) L. H. Sommer, D. L. Bailey, W. A. Strong and F. C. Whitmore, *ibid.* **68**, 1881 (1946).
(d) C. R. Hauser and C. R. Hance, *ibid.* **74**, 5091 (1952).
- [3] (a) J. J. McBride, Jr. and H. C. Beachell, *ibid.* **70**, 2532 (1948).
(b) C. Tamborski and H. W. Post, *J. Org. Chem.* **17**, 1400 (1952).
- [4] А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко и Е. А. Чернышев, *ДАН СССР*, **97**, 687 (1954).
- [5] W. F. Gilliam, H. A. Liebafsky and A. F. Winslow, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 801 (1941).
- [6] L. Erik and B. Smith, *Svensk. Kem. Tid.* **62**, 87 (1950); cf. *C. A.* **44**, 7224 (1950).
- [7] B. O. Pray, L. H. Sommer, G. M. Goldberg, G. T. Kerr, P. A. DiGiorgio and F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 433 (1948).
- [8] (a) В. А. Пономаренко и В. Ф. Миронов, *ДАН СССР*, **94**, 485 (1954).
(b) К. А. Андрианов, Я. И. Миндлин и Н. С. Лезнов, *ДАН СССР*, **94**, 873 (1954).
(c) 野樫俊一, 日本化學雜誌, **75**, 427 (1954).
- [9] J. L. Speier, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 824 (1951).

CHLORINATION OF METHYLCHLOROSILANES

HUANG CHIH-TANG and WANG PAO-JEN (A. B. WANG)

Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica

ABSTRACT

Methylchlorosilanes were successfully chlorinated with sulfuryl chloride, when azo-bis-isobutyronitrile was used as free radical initiator, giving the corresponding monochlorinated products. The rate of reaction decreased when more Si-Cl bonds were present in the silane to be chlorinated. Increasing the quantity of the initiator increased the rate of reaction.

Trimethylchloromethylsilane was also chlorinated with sulfuryl chloride and benzoyl peroxide, both dichloromethyltrimethylsilane and di(chloromethyl)dimethylsilane were simultaneously obtained.