

СИНТЕЗ ФЕНИЛ-ЭТОКСИ-СИЛАНОВ БЕЗРАСТВОРИТЕЛЬНЫМ КАТАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ГРИНЬЯРА

И. НАДЬ и Т. ГАБОР

Будапештский Политехнический Институт, Кафедра Неорганической химии

(Поступило 29 июля, 1961 г.)

Представлено: зав. кафедрой проф. Я. Прост

На основе публикации одного из нас [1] оказалось необходимым, после выяснения механизма Гриньяровских реакций уже ранее удачно применяемых синтезов метил-, этил-, метил-фенил-этоксисиланов, изучать ряд вопросов кинетики и статического распределения образующихся фенил-этоксисиланов, имеющих также большое значение.

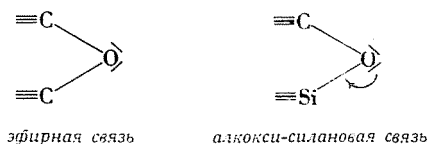
Синтез фенил-этоксисиланов производился известным методом Проста и его сотрудников [2] и [5], по которому к суспензии магния и тетраэтоксисилана в присутствии катализатора (CuCl и т. п.) при 150° С подавали хлорбензол. В результате реакции была получена смесь фенил-этоксисиланов. Магний предварительно подвергался активации смесью иода и бромистого или иодистого алкила. (CH₃I, C₂H₅Br).

Подлежащие изучению вопросы:

- а) Определение оптимальной температуры реакции.
- б) Подбор соответствующих солей металлов как катализаторов.
- в) Способ подавления побочных реакций.
- г) Самым главным вопросом являлось определение относительной константы превращения по Р. М. Фуссу [3], то есть определение статического распределения разных фенил-этоксисиланов.

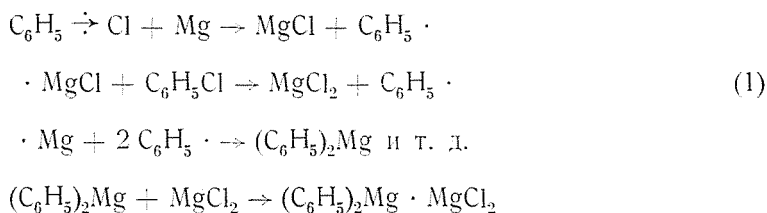
1. Образование соединения фенилмагния

Начальным процессом арилирования является образование реагента Гриньяра, происходящее по известному радикальному (A_R) механизму. В этом процессе значительную роль может играть алкоксисилановая связь, которая очевидно играет роль сернистого эфира таким образом, что электронная пара дативной связи $p\pi - d\pi$ координируется на магний. Необходимо заметить, что координирующая способность кислорода алкоксисилановой связи меньше кислорода эфирной связи, так как электронная пара «р» кислорода участвует в связи Si—O и таким образом менее способна создать дативную связь.



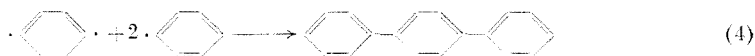
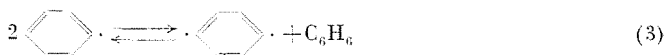
Наверно этим объясняется, что соединение фенилмагния даже в случае бромистого бензола образуется при более высоких температурах, (120—150° С), чем в среде серного эфира (Т. к. 34,6° С). Этот факт подтверждается и тем, что в среде триметил-этоксид- или триэтил-этоксидсилана йодметил-магний из йодистого метила образуется только около 100° С [1].

Начальные радикальные процессы начинаются под влиянием поляризационного действия валентных электронов металлического магния. Эти процессы могут быть представлены следующими уравнениями:



По новейшим предположениям [4] конечным продуктом является комплекс состава $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mg} \cdot \text{MgCl}_2$, но для описания Гриньяровского присоединения применяют упрощенную несуществующую в действительности формулу $\text{C}_6\text{H}_5\text{Mg}-\text{Cl}$.

Наряду с образованием Гриньяровского реагента наблюдаются и побочные реакции. Из фенильного радикала (C_6H_5) , образующегося по уравнению (1), получается дифенил и полифенил по следующим уравнениям:

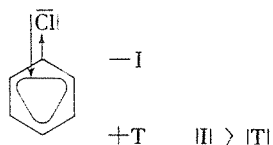


Вообще :



При правильно проведенной реакции Гриньяра образование дифенила не удалось доказать, однако образование полифенила всегда происходило. Это явление может быть объяснено следующим образом: при сравнительно высокой температуре (около 150°C) активный полифенильный радикал становится по равновесию (3) бирадикальным и затем по уравнениям (4) и (5) образуется три — и вообще полифенил.

При синтезе алкил-этоксисиланов [1] и аллил-этоксисиланов [13] было установлено, что оптимальной температурой метода безрастворительного каталитического Гриньяра является температура $70\text{--}80^{\circ}\text{C}$, а в случае применения хлорбензола — $120\text{--}150^{\circ}\text{C}$. Мы считали необходимым исследовать причину этого отклонения. Известно, что в хлорбензоле связь углерод-хлор вследствие так называемого конъюгационного эффекта ($+T$) очень стабильна и таким образом труднее ее поляризовать, чем в случае алифати-



ческих хлоридов, где наблюдается действие только $-I$. Вышесказанное подтверждается опытами *Андрианова* и его сотрудников [6]. Они наблюдали, что образование фенил-Гриньяровского реагента в среде чистого хлорбензола в присутствии магния начинается только при температуре 150°C . Эти эксперименты были проведены также нами. Мы установили, что реакция в случае активации иодом и иодистым метилом начинается при 160°C и в дальнейшем температура не должна быть ниже 120°C , иначе радикальная цепная реакция обрывается и образование Гриньяровского реагента начинается только после новой активации. В то же время установлено, что в случае оптимального молярного соотношения, т. е. когда на один грамматом магния было взято 2,4 граммоля хлорбензола из 47,9% магния образуется активный Гриньяровский реагент, а из 28,61% магния образуются полифенилы. Таким образом 76,51% магния участвует в образовании Гриньяровского реагента. В случае одноступенчатого Гриньяровского процесса это соотношение благоприятнее. Вышесказанное подтверждается и нашими опытами, при которых конверсия хлорбензола, приходящаяся на чистые, т. е. на разогнанные фенилэтоксисиланы, составляет 55—60%, хотя в этот результат включены, кроме потерей на образование Гриньяровского реагента, потери при присоединении и повторной перегонки. В то же время образовалось 6—8% полифенила от общего продукта. Очевидно в смеси хлорбензола и магния образуется большее количество полифенилов,

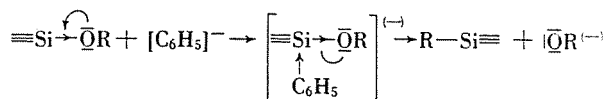
чем в присутствии тетра-этокси-силана, являющегося субстратом, который с фенильными радикалами образует немедленно фенил-этокси-силаны, и таким образом возможность образования полифенилов резко снижается. Согласно этим опытам полифенилы являются побочным продуктом получения Гриньяровского реагента. Однако надо указать, что в случае применения бромистого бензола вместо хлорбензола образуется больше полифенилов, так как индуктомерный эффект связи С—Сl меньше, а энергия этой связи (73,0 ккал/моль) больше, чем связи С—Br (60,0 ккал/моль).

2. Химический механизм гриньяровского присоединения

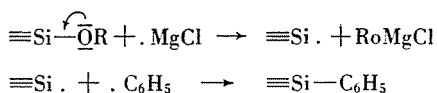
Каталитическое действие хлоридов переходных металлов

Образование Гриньяровского реагента подробно объясняемое в главе 1. в нашем случае не отделяется от арилирования. Эти два процесса идут вслед друг за другом и большое количество фенильного радикала, образующегося в результате первой ступени цепной реакции (1), в дальнейшем реагирует с субстратом — тетра-этокси-силаном.

Возникает вопрос о том, как происходит Гриньяровское присоединение по ионному (S_N) или по радикальному (S_R) механизму? Ионный механизм представляется следующим образом:

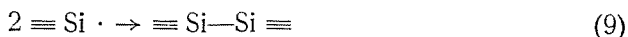


радикальный механизм:

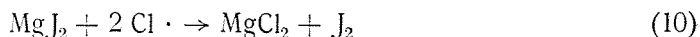


На основании проведенных нами ранее и опубликованных работ [1], [7] мы доказали, что в случае проведения метода Гриньяра в одну стадию, реакция присоединения тоже является радикальной, что может быть доказано и в нашем случае.

Первичный процесс во всяком случае является радикальным, нет отдельного растворителя, реакция протекает при довольно высокой температуре, поэтому можно предположить, что и присоединение протекает по радикальному механизму. На этот факт указывает образование соединений с дисилоксановой связью, которые могут быть открыты аналитическим путем [8].



В то же время было замечено, что в месте прикапывания хлорбензола из смеси сразу выделялся иод, образующийся из количества каталитического иода, применяемого в качестве инициатора. Выделение иода может быть выражено следующим уравнением:



При перемешивании выделяющееся количество иода удаляется от места прикапывания и быстро обесцвечивается. Но если для присоединения применяется Гриньяровский реагент, приготовленный в хлорбензоле по вышеуказанному методу, тогда реакция протекает по ионному механизму. Этот факт подтверждается отличием друг от друга кривых распределения (см. часть 3).

Непрерывность радикального механизма была обеспечена таким образом, что к Гриньяровской смеси подавали хлориды кобальта, меди, серебра и других переходных металлов в каталитических количествах. Это было необходимо потому, что без них реакция протекает неравномерно, толчками и проведение реакции таким образом стало бы трудным и опасным. С целью исследования действия катализатора была осуществлена реакция взаимодействия тетра-этоксисилина с бром-бензолом в присутствии катализаторов, перечисленных в таблице № 1. Был выбран бромбензол потому что, как было уже указано, в этом случае образование ди- и полифенилов больше чем при хлорбензоле, и лучше оценивается каталитическое действие (см. таблицу № 1).

Таблица № 1

Синтез фенил-этоксисиланов в присутствии разных катализаторов

| №№ | Количество $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ | Количество $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ | X | Количество катализатора в г. | Количество Mg в г. | Полезный продукт т. к. 112— -210°C | Остаток в г. |
|----|---|---|----|------------------------------|--------------------|---|--------------|
| 1 | 208,3 | 157 | Br | 2g · HgCl | 27 | 35,00 | 70,00 |
| 2 | 208,3 | 157 | Br | 2g · CoCl ₂ | 30 | 51,0 | 68,00 |
| 3 | 208,3 | 157 | Br | 2g · AgCl | 30 | 63,00 | 39,00 |
| 4 | 208,3 | 157 | Br | 2g · CuCl | 30 | 79,00 | 33,00 |
| 5 | 208,3 | 157 | Br | — | 30 | 36,00 | 69,00 |
| 6 | 208,3 | 112,5 | Cl | 2g · CuCl | 30 | 100,00 | 23,00 |

Опыты проводились при одинаковых условиях. После окончания реакции Гриньяровскую массу отфильтровали и промывали бензолом до полного удаления фенил-этоксисиланов. После отгонки бензола остаток перегнали под вакуумом 10 мм рт.ст. и приняли полезным продуктом фракцию

112—210° С. Кубовый остаток представлял собой смесь полифенилов и полисилоксанов. Изменение этих двух величин качественно показывает эффективность катализаторов. Наилучшим катализатором оказалась CuCl . Выход улучшался, если вместо бромбензола применяли хлорбензол. (см. опыт № 6 в таблице № 1). На основании нижеприведенных данных установили, что CuCl является наилучшим катализатором в случае синтеза фенил-этокси-силанов потому, что медь дает более стабильное металлофенильное соединение, чем кобальт. Ртуть образует настолько стабильное соединение, что оно не имеет особого каталитического действия. Фенил-серебро немного быстрее разлагается чем фенил-медь, хотя эта разница незначительна.

Следующей задачей является выяснение вопроса: каким образом применяемые хлориды металлов участвуют в процессе Гриньяровского присоединения. Предполагается, что при реакции из галлоидов металлов образуются металлофенильные соединения, которые разлагаются с образованием фенильных радикалов, способных к арилированию. Поэтому стало необходимым исследование стабильности фенильных соединений применяемых солей.

Уже давно установлено *Караш* и сотрудниками [9], что в присутствии галлоидов металлов (Co , Cu , Mn , Fe , Al , Pb , Cr , V и т. п.) в среде серного эфира Гриньяровское присоединение происходит по радикальному, а не по ионному механизму. Очевидно, что процесс является радикальным потому, что промежуточное образующееся металлоорганическое соединение, как ими было доказано, вследствие малой энергии связи металл-углерод разлагается по радикальному механизму. С целью исследования каталитического действия галлоидов металлов, сравнили радикальное разложение металлоорганических соединений, получаемых путем Гриньяра, с магниий-органическими соединениями.

Разные безводные галлоиды металлов (MnCl_2 , CuCl , CoCl_2 , AgCl) соединяли с реагентом Гриньяра в эквимольных количествах. Таким образом бромид фенилмагния за один час прореагировал с CoCl_2 при 0° С, с CuCl при комнатной температуре, с MnCl_2 при температуре кипения серного эфира. Затем эфирный раствор или суспензия металлоорганического соединения подвергалась карбонизации двуокисью углерода в течение 7 часов. Степень радикального распада определяется из количества полученных дифенила и бензойной кислоты (см. таблицу № 2).

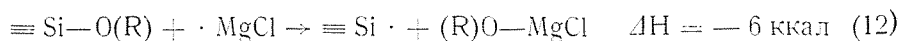
Из данных таблицы № 2 видно, что самым нестабильным соединением является фенил-кобальт, затем фенил-медь; фенил-марганец является почти таким стабильным, как фенил-Гриньяровский реагент. Этим фактом подтверждаются данные таблицы № 1., т. е. CuCl более подходящий катализатор для синтеза фенил-этокси-силанов, чем CoCl_2 всилу большей стабильности фенил-меди. То же самое наблюдали в случае алкилирования другими коньюгированными группами. (Например при синтезе алкил-этокси-силанов). Но

Таблица № 2

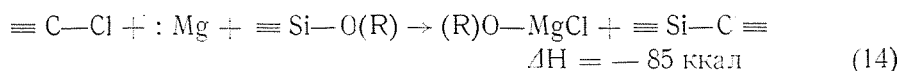
| №№ | Формула металлоорганических соединений | Конверсия C ₆ H ₅ Br в молях | | | Суммарная конверсия в молях | Радикальное расщепление в % |
|----|--|--|--|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | | C ₆ H ₅ COOH | C ₆ H ₅ -C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | | |
| 1. | PhMgBr | 0,0903 | 0,0130 | — | 0,1033 | 13 |
| 2. | PhC ₆ X | — | 0,1000 | — | 0,1000 | 100 |
| 3. | Ph—Cu | 0,0042 | 0,0650 | 0,0308 | 0,1000 | 65 |
| 4. | Ph—MnX | 0,0740 | 0,0260 | — | 0,1000 | 26 |

в случае алкилирования насыщенными группами CoCl₂ является лучшим катализатором.

Принимая во внимание вышесказанное и на основании энергии связи, процессы, происходящие при Гриньяровском присоединении, могут быть следующими:



На основании реакций (11, 12, 13) термодимическое уравнение суммарного процесса:



Возможны следующие побочные реакции:



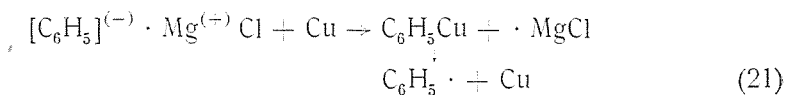
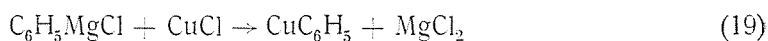
Энергии связи

| | | | |
|-------|---------------|------|----------------|
| Mg—Cl | 99 ккал/моль | C—Cl | 73 ккал/моль |
| Mg—O | 120 ккал/моль | C—C | 66,2 ккал/моль |
| Si—O | 117 ккал/моль | Si—C | 56,0 ккал/моль |
| Si—Si | 45 ккал/моль | | |

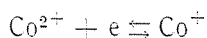
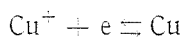
видно, что расщепление связи Si—Si является экзотермичным, а расщепление связи C—C эндотермичным процессом, и поэтому последнее происходит

с меньшей вероятностью. Практика подтверждает вышесказанное, так как по ходу синтеза всегда образуется больше полифенилов в чем соединений содержащих дисилановую связь.

На основании вышесказанного Гриньяровский реагент в самом деле не образуется, свободные радикалы, образующиеся под поляризующим действием магния, способны арилировать по механизму цепной реакции. Но если образуется Гриньяровский реагент, тогда под влиянием CuCl он разлагается, образуя фенил-медь, которая разлагается с образованием свободного фенильного радикала. Роль меди можем описать следующими уравнениями:



Дальнейший процесс арирования происходит по уравнениям (12, 13). CuCl в самом деле подобно CoCl_2 действует как окислительно-восстановительный катализатор:



В тетра-этоксисилановой (не водной) среде окислительно-восстановительный потенциал кобальта очевидно отрицательнее меди, и поэтому начинается сильная цепная реакция, ведущая к образованию большого количества полифенилов (см. таблицу № 1).

Исследовали изменение выхода в зависимости от увеличения молярного соотношения тетра-этоксисилана и хлорбензола. Установили, что с увеличением молярного соотношения выход увеличивается, как показывают данные таблицы № 3.

Если соотношение R/Si выше 1,5, тогда выход уменьшается из-за трудностей переработки, так как Гриньяровская масса очень густеет и поэтому ее переработка затруднительна.

Здесь упомянем коротко о более подробно описанном методе переработки Гриньяровской массы. После окончания реакции масса подвергалась вакуумной перегонке, в результате которой жидкие компоненты перегоняются, а в колбе остаются $\text{SiMgOC}_2\text{H}_5$ и другие неперегоняющиеся продукты в виде твердой массы. Смесь сырых фенил-этоксисиланов подвергалась фракционированию в адиабатической колонне Видмера под вакуумом. На основании этих данных установили выходы в процентах и функциональное распределение фенил-этоксисиланов, опубликованные в части 3.

Таблица № 3

| №№ | Количество Si(C ₂ H ₅) ₄ | Количество C ₂ H ₅ Cl в гр. | Количество Mg | Молярное соотношение Si(C ₂ H ₅) ₄ : C ₂ H ₅ Cl | R/Si | Выход | | Способ переработки |
|----|---|---|------------------|--|-------|---|---|-----------------------|
| | | | | | | на Si(OC ₂ H ₅) ₄ , % | на C ₂ H ₅ Cl % | |
| 1 | 625,02 | 225,12 | 53,5 | 3 : 2 | 0,411 | 89,37 | 55,00 | Дистилляция |
| 2 | 625,02 | 337,68 | 80,26 | 1 : 1 | 0,781 | 67,37 | 52,63 | « |
| 3 | 625,02 | 337,68 | 80,26 | 1 : 1 | 0,785 | 47,73 | 60,4 | фильтров. |
| 4 | 625,02 | 337,68 | 80,26 | 1 : 1 | 0,794 | 72,09 | 52,7 | « |
| 5 | 416,68 | 337,68 | 80,26 | 2 : 3 | 1,253 | 79,75 | 66,6 | дистилл. |
| 6 | 416,68 | 450,24 | 107,00 | 1 : 2 | 1,601 | 75,3 | 60,28 | « |

В наших работах никогда не наблюдалось образование тетра-фенил-силана (нонфункции). То же самое наблюдалось при синтезе метил-этил- и аллил-этоксисиланов. Этот факт имеет следующее объяснение: в трифенил-этоксисилане из-за свободного вращения этокси групп и вследствие трифенильных групп связь Si—O является сильно экранированной, частично имеет характер двойной связи. Кроме этого, из-за конъюгационного эффекта (—T) трёх фенильных групп, атом кремния становится отрицательнее и таким образом уменьшается полярность и увеличивается энергия связи Si—O. Снижение полярности и одновременное увеличение парциальной двойной связи, а также экранизация резко снижают реакционную способность группы Si—O—C₂H₅. Надо отметить, что тетра-фенил-силан не образовался даже в тех случаях, когда дифенил-диэтоксисилан подвергался Гриньяровской реакции в большом избытке хлорбензола или когда к тетраэтоксисилану подавали Гриньяровский реагент, приготовленный заранее в среде хлорбензола. В этих случаях помимо трифенил-этоксисилана образуется и гекса-фенил-дисилоксан.

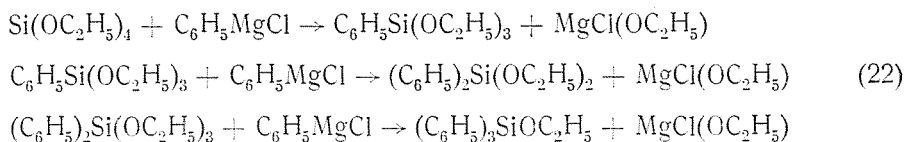
Надо еще отметить, что дифенил-диэтоксисилан может превращаться в трифенил-этоксисилан из-за его неполной ротационной структуры и кроме этого две соседние связи Si—O оказывают друг на друга индуктивное действие, вследствие чего увеличивается полярность связи Si—O и соединение становится более реакционноспособным.

3. Функциональное распределение Фенил-этоксисиланов, полученных путем безрастворительного каталитического Гриньяровского процесса

Функциональное распределение полученных фенил-этоксисиланов зависит от молярного соотношения исходного количества тетра-этоксисилана и хлорбензола. Предполагаем, что реакция фенилирования является необратимой, хотя наблюдали, что в среде этилового спирта под влиянием ката-

лизатора — метилата-натрия — может происходить перегруппировка по ионному механизму [10]. В случае синтеза фенил-этоксисиланов реакцией Гриньяра в одну стадию на протекание ионных реакций имеется меньше возможностей, так как среда алкоксисиланов противодействует им. В дальнейшем этот вопрос будет еще изучен.

Как было уже ранее сказано, в случае фенилирования тетра-этоксисилана методом Гриньяра возможны следующие процессы, имея ввиду ступенчатое протекание реакций:



Как уже было упомянуто, тетра-фенил-силан не образовался. Из вышесказанных можно сделать следующий вывод: конечное функциональное распределение зависит от скорости реакций разных фенил-этоксисиланов с Гриньяровским реагентом и, как уже было указано, от молярного соотношения хлорбензола и тетраэтоксисилана.

Конечное распределение продуктов реакции было вычислено на основании теории *P. M. Фусса* [3] из опытных данных.

$$\begin{aligned} y_1 &= y_0 \frac{y_0^{a-1} - 1}{1 - a} \\ y_2 &= \alpha y_0 \left[\frac{y_0^{\beta-1}}{(a-\beta)(1-\beta)} - \frac{y_0^{a-1}}{(a-\beta)(1-a)} + \frac{1}{(1-a)(1-\beta)} \right] \\ y_3 &= 1 - (y_1 + y_2 + y_0) \\ x &= y_1 + 2y_2 + 3y_3 = \text{R/Si} \end{aligned}$$

где: y_0 = молярная доля тетра-этоксисилана, остающаяся после установления равновесия.

y_1 = молярная доля фенил-триэтоксисилана (трифункциональное соединение)

y_2 = молярная доля дифенил-диэтоксисилана (дифункциональное соединение)

y_3 = молярная доля трифенил-этоксисилана (монофункциональное соединение)

x = молярное соотношение Гриньяровского реагента, приходящееся на 1 моль тетраэтоксисилана или по другому R/Si

α, β, γ = константы относительного превращения фенол-этоксид-силанов по отношению к реакции тетра-этоксид-силана с Гриньяровским реагентом.

В случае Гриньяровской реакции в одну стадию константы превращения имеют следующие вычисленные значения:

$$1 : \alpha : \beta : \gamma = 1 : 1, 1 : 0, 5 : 0$$

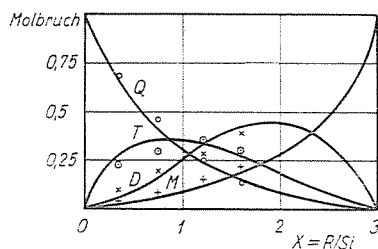


Рис. 1

Вычисленное на основании констант превращения функциональное распределение продуктов включено в таблицу № 4. и изображено на рисунке № 1.

Совпадение опытных данных с рассчитанными результатами находится в пределах возможных экспериментальных ошибок. Главные причины расхождения — потери при перегонке и фильтровании. Числовые значения

Таблица № 4

Распределение продуктов образующихся при реакции $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$

| | | y_0 | y_1 | y_2 | y_3 | X |
|---|---|--------|--------|--------|--------|-------|
| 1 | p | 0,4744 | 0,3006 | 0,1908 | 0,0342 | 0,785 |
| | o | 0,4744 | 0,3406 | 0,1618 | 0,0232 | 0,734 |
| 2 | p | 0,4597 | 0,3449 | 0,1499 | 0,0455 | 0,781 |
| | o | 0,4597 | 0,3439 | 0,1699 | 0,0265 | 0,763 |
| 3 | p | 0,6956 | 0,2186 | 0,0649 | 0,0209 | 0,411 |
| | o | 0,6956 | 0,2483 | 0,0536 | 0,0025 | 0,363 |
| 4 | p | 0,2664 | 0,3348 | 0,2784 | 0,1204 | 1,253 |
| | o | 0,2664 | 0,3301 | 0,3106 | 0,0924 | 1,230 |
| 5 | p | 0,1501 | 0,2955 | 0,3579 | 0,1965 | 1,601 |
| | o | 0,1501 | 0,2592 | 0,3425 | 0,2482 | 1,689 |

p — рассчитанные результаты
o — опытные данные

постоянных относительного превращения доказывают, что реакционная способность несимметричного фенил-триэтокси-силана наибольшая, реакционная способность же тетраэтокси-силана лежит вблизи этого значения. Дифенил-диэтокси-силан, как было уже сказано, в меньшей мере превращается в трифенил-этокси-силан, а из него вовсе не образуется тетра-фенил-силан.

В то же время наблюдали, что в случае заранее приготовленного в среде хлорбензола Гриньяровского реагента и его последовательного присоединения с тетраэтокси-силаном, механизм наверно является ионным и поэтому константы относительного превращения значительно отличаются от прежде приведенных результатов [11].

$$1 : \alpha : \beta : \gamma = 1 : 0,5 : 0,25 : 0$$

Кривая распределения изображена на рис. № 2.

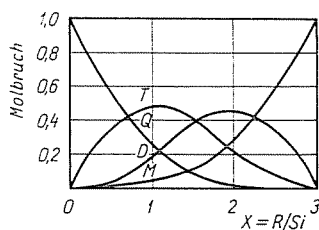


Рис. 2

При сравнении рисунков 1 и 2 видим, что в случае ионного механизма реакция смещается в сторону образования фенил-триэтокси-силана, а в случае радикального механизма — в сторону дифенил-диэтокси-силана. Установили, что при ионном механизме реакционная способность тетраэтокси-силана наивысшая, а остальных соединений значительно ниже.

4. Экспериментальная часть

4.1 Синтез соединений фенил-медь-, магний-, кобальт-, марганец

4.11 Синтез бромида фенилмагния

Эфирный раствор бромида фенил-магния получается следующим образом: в двухгорлой колбе, снабженной обратным холодильником и капельной воронкой, в атмосфере азота к суспензии 3 г (0,12 мол) магния в 50 мл серного эфира после активации иодистым метилом (каталитическое количество) при температуре кипения эфира по каплям медленно подавали 19 гр (0,12 мол) C_6H_5Br . После подачи C_6H_5-Br реакционная смесь кипятилась в течение 2—3 часов. После охлаждения мутный темноватый раствор отфильтровали в атмосфере азота без доступа влаги.

4.12 Синтез хлорида фенилкобальта

В трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, капельной воронкой и трубкой для ввода азота, к суспензии, состоящей из 13 гр заранее высушенного при $200^\circ C$ в токе сухого хлористого водорода $CoCl_2$ и 75 мл серного эфира, подавали в течение

10 минут эфирный раствор заранее приготовленного Гриньяровского реагента при интенсивном охлаждении льдом. Раствор мгновенно бурел. По окончании реакции смесь не давала реакцию Жильмана [12].

4.13 Карбонизация металло-фенил хлорида

В эфирный раствор металло-фенилхлорида при охлаждении льдом и постоянном перемешивании вводим сухую CO_2 . По окончании реакции смесь разделилась на две фазы: на густую эфирную, и на черную твердую фазу. После этого эфирный раствор разлагали ледяной водой, а затем эфирную суспензию смешивали с 100 мл 10% раствором H_2SO_4 . Эфирноводную эмульсию перенесли в делительную воронку и два раза экстрагировали эфиром. Эфирный раствор промывался сначала 2н HCl , а затем водой.

После этого бензойную кислоту переводили в водный раствор с помощью 2н NaOH . Эфирный раствор промывали водой и сушили над CaCl_2 . После отгонки эфира остался дифенил, который был перекристаллизован в спирте. (т. п. 71°C).

Щелочный раствор упаривали до 1/3 части, а потом в делительной воронке, подкисляли его соляной кислотой и извлекали 200 мл эфиром 4 раза. После отгонки эфира получили бензойную кислоту.

4.14 Синтез фенил-марганецхлорида

15 г заранее высушенного в токе сухого хлористого водорода MnCl_2 при температуре кипения эфира соединяли с реагентом Гриньяра. В результате реакции образовался эфирный раствор $\text{C}_6\text{H}_5\text{MnCl}$, имеющий бурый цвет. После его карбонизации получили бензойную кислоту и дифенил.

4.15 Синтез фенилмеди

Аналогично предыдущим синтезировали и CuC_6H_5 . К эфирной суспензии 12 г заранее высушенной в токе H_2 при 100°C CuCl , подавали реагент Гриньяра при 20°C . Эфирный раствор $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}$ имел красно-бурый цвет. После карбонизации раствора получили вышеназванные продукты.

С целью проверки 0,12 мольный эфирный раствор Гриньяровского реагента тоже подвергался карбонизации.

4.2 Синтез фенил-этокси-силанов методом безрастворительного каталитического Гриньяра в одну стадию

4.21 Гриньяровская реакция

В колбу, изображенную на рис. 3., внесли 80,24 г (3г-атом + 10%) порошка магния, 625 г (3 г-мол) свежее перегнанного тетра-этоксисилана и 8 г CuCl в качестве катализатора.

После тщательного закрытия колбы подавали воду в холодильник, включали мотор мешалки и начинали нагревать реакционную смесь на масляной бани, пока температура бани не достигала 150°C . После этого из капельной воронки (2) начинали подачу смеси нодистого метила и иода. Состав смеси: 10 мл CH_3J и 2 г J_2 . Для инициирования реакции необходимо подать 3—4 мл раствора. Начало реакции характеризуется более интенсивным кипением смеси и быстрым повышением температуры реакционной смеси. (130°C до 160°C). В это время прекращали подачу раствора иода в метилйде и начинали подавать из капельной воронки (1) смесь 338 гр хлорбензола к которому подавали смесь 1 г J_2 и 15 мл CH_3J . Во время подачи температуры бани держали при 150°C . (При этом внутренняя температура смеси $160—180^\circ\text{C}$). Если внутренняя температура понижалась, тогда из капельной воронки (2) подавали несколько капель иницирующей смеси. После подачи полного количества хлорбензола (на что требуется 3 часа) поднимали температуру масляной бани до $210—220^\circ\text{C}$ и перемешивали при этой температуре в течение 5 часов, потом медленно охлаждали до комнатной температуры.

4.22 Переработка Гриньяровской смеси перегонкой

Гриньяровскую смесь, приготовленную по вышеописанному методу, быстро переливали в двухлитровую колбу, снабженную насадкой Кляйзена, термометром, холодильником и приемником. (Свободное отверстие закрывается хлоркальцевой трубкой).

Колбу грели на масляной бани до $150—160^\circ\text{C}$. при атмосферном давлении. При температуре $132—135^\circ\text{C}$ перегнали непрореагировавший хлорбензол.

После отгонки хлорбензола сменяли приемник и при остаточном давлении 15 мм рт.ст. до 210–220° С перегоняли смесь сырых фенил-этоксисиланов. После отгонки смеси силанов в колбе остается сухая Гриньяровская соль.

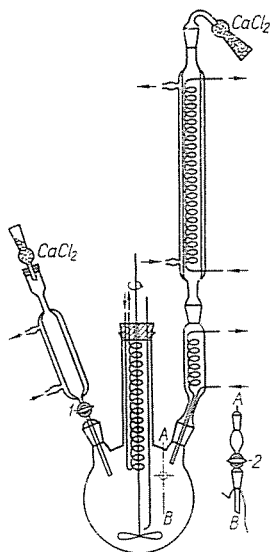


Рис. 3

Смесь сырых фенил-этоксисиланов разгоняли на адиабатизированной колонне Видмера под давлением 18–20 мм рт.ст. на следующие фракции:

| | |
|------------------------|---|
| Фракция № 1 до 65° С | Головная фракция: смесь C_6H_5Cl и $Si(OC_2H_5)_4$ |
| Фракция № 2 65–68° С | $Si(OC_2H_5)_4$ |
| Фракция № 3 68–120° С | Промежуточная фракция № 1 смесь $Si(OC_2H_5)_4$ и $C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$ |
| Фракция № 4 120–123° С | $C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$ |
| Фракция № 5 123–167° С | Промежуточная фракция № 2 смесь $C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$ и $(C_6H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$ |
| Фракция № 6 173–174° С | $(C_6H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$ |
| Фракция № 7 175–214° С | Промежуточная фракция № 3 смесь $(C_6H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$ и $(C_6H_5)_3SiOC_2H_5$ |
| Фракция № 8 214–218° С | $(C_6H_5)_3SiOC_2H_5$ |

О хорошей разделяющей способности колонны свидетельствует дестилляционная диаграмма, изображенная на рис. 4.

4.23 Переработка Гриньяровской смеси фильтрованием

Гриньяровскую смесь, приготовленную по методу описанному в главе 4.22, отфильтровали в безводной среде в атмосфере азота, промывали 180–200 г хлорбензола и хорошо отсасывали. Отфильтрованную соль переносили в колбу, снабженную обратным холодильником, и промывали бензолом при температуре кипения в течение несколько часов. После этого по вышеописанному методу отфильтровали, промыли бензолом и хорошо отсасывали. Из маточника отогнали бензол и к оставшейся в колбе сильно вязкой смеси

подавали хлорбензольный фильтрат и отогнали хлорбензол при атмосферном давлении. После этого сменяли приемник и под вакуумом 15 мм рт.ст. перегоняли смесь сырых фенилэтоксисиланов до 210—220° С. (В колбе оставалось смолоподобное вещество коричневого цвета).

Сырые фенил-этоксисиланы подвергали ректификации по методу, описанному в главе 4.22.

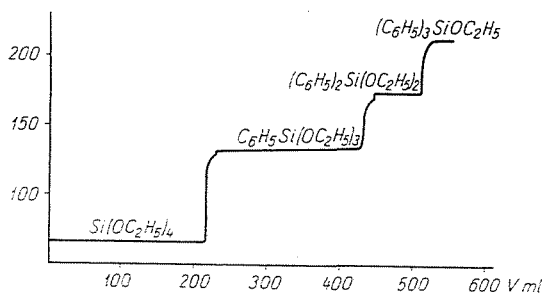


Рис. 4

4.3 Синтез фенил-этоксисиланов методом Гриньяра в две стадии. (По методу Имре Юхас [11])

4.31 Приготовление реагента Гриньяра

В колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и мешалкой с ртутным затвором, загружали 36,48 г (11,5-атом) порошка магнезия и 202,62 г (1,8 г-мол) хлорбензола, на масляной бане нагревали до температуры кипения. В это время подавали смесь 1 мл тетра-этоксисилана и 1 мл раствора иода в метиледе. (10 мл CH_3J и г J_2), и кипятили в течение 20 минут. После начала образования Гриньяровского реагента (реакция Жильмана положительная) температуру снижали до 120° С и при этой температуре держали в течение 6 часов. После этого к смеси приливали 250 мл хлорбензола и дали смеси одну ночь отстояться.

4.32 Присоединение Гриньяровского реагента к тетра-этоксисиланом

В колбу, снабженную капельной воронкой, обратным холодильником и мешалкой с ртутным затвором, загружали нужное количество тетра-этоксисилана. Затем, при комнатной температуре при постоянном перемешивании медленно подавали раствор Гриньяровского реагента в хлорбензоле. Надо следить за тем, чтобы скорость подачи Гриньяровского реагента была меньше скорости реакции иначе в основном образуются ди- и монофункциональные соединения, так как в противном случае Гриньяровский реагент находился бы в избытке. После подачи Гриньяровского реагента температуру поднимали до температуры кипения хлорбензола и до конца присоединения поддерживали эту температуру. (О конце Гриньяровского присоединения свидетельствует отрицательная реакция Жильмана).

Гриньяровская масса может перерабатываться перегонкой (см. 4.22) или фильтрованием. (см. 4.23).

Выражаем благодарность заведующему кафедрой профессору Яношу Просту, который внимательно следил за нашей работой. Мы благодарны также технику Редее Ласлоне и старшей лаборантке Вагань Габорне за оказанную нам помощь в проведении экспериментов.

Выводы

1. В результате наших экспериментов были синтезированы фенил-этокси-силаны методом безрастворительного каталитического Гриньяра.
2. Установлено, что оптимальная температура (130—150° С) реакции обуславливается образованием реагента Гриньяра, а не арилированием.
3. Доказано, что арилирование протекает по радикальному механизму. Непрерывность радикального механизма реакции поддерживается лучше всего катализатором CuCl .
4. С целью подробного исследования радикального механизма были синтезированы фенильные соединения кобальта, меди и марганца; установлена относительная величина их радикального распада.
5. На основании опытных данных вычислены относительные константы превращения разно-функциональных фенил-этокси-силанов и снята диаграмма распределения.

Литература

1. NAGY, J.: *Periodica Polytechnica Ch.* **2**, 241 (1958)
2. PROSZT, J.—LIPOVETZ, I.—NAGY, J.: *Magy. Szab.* PO-126-688 (1952), PO-146-825 (1954)
3. FUOSS, R. M.: *Journ. Am. Chem. Soc.* **65**., 2406 (1943)
4. HANDLER, G. D.: *Journ. Am. Chem. Soc.* 3476 (1957)
5. PROSZT, J., LIPOVETZ, I., NAGY, J.: *Magy. Kém. Lapja* 11—12 (1952)
6. Андрианов, К. А.: Труды конференции по химии и по практическому применению кремнийорганических соединений. Ленинград 1958. выпуск 1. 106—114.
7. Надь, И.: Кандидатская диссертация 1960.
8. Крешков, А. П.: Анализ кремнийорганических соединений. Госхимиздат Москва 1958.
9. Караш, М. С. и другие: *Journ. Am. Chem. Soc.* **63**. (1941) 2305
10. Пат. США 2723985
11. Юхас, И.: Дипломная работа. Будапештский Политехнический Институт Инженерно-Химический Факультет 1960.
12. GILMAN, SCHULZE: *Journ. Am. Chem. Soc.* **47**., 2002 (1925)
13. NAGY, J.—PÁLOSSYÉ BECKER, K.: *Periodica Polytechnica Ch* **6**, 35 (1962)