

PRÍSPEVOK K LABORATÓRNEJ PRÍPRAVE TRIMETYLVINYLSILÁNU

I. ŠIMEK, J. ALAČ

Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej
v Bratislave

Celá oblasť výskumu alkylvinylsilánov je veľmi mladým odvetvím organickej chémie kremíka. Do nedávnych rokov nebola vôbec prepracovaná. Hlavná príčina spočíva v tom, že nebola známa metodika prípravy týchto zlúčenín. Samotná problematika ich syntézy sa začala rozvíjať prakticky až po roku 1953, keď M. Kanazashi [1] prvýkrát úspešne použil na syntézu sodíkovú kondenzáciu alkylchlórsilánov s vinylchloridom. Opísanú metodiku aplikovali viacerí autori na syntézu rozličných alkenylsilánov z príslušných homológov vinylhalogenidu a chlórsilánov [2—5]. Sodíková kondenzácia sa používa prakticky na prípravu len tetrasubstituovaných derivátov v inertnom rozpúšťadle (dietyléter) pod ochrannou atmosférou inertného plynu, resp. pár rozpúšťadla bez prístupu vzdušnej vlhkosti a kyslíka. Kovový sodík je jemne dispergovaný. Rýchlosť privádzaného vinylchloridu sa reguluje tak, aby sa udržal mierny reflux. Reakčný produkt sa potom rozfrakciuje.

Klasickým Grignardovým spôsobom, vhodným na syntézu alkenylových derivátov s β -polohou a ďalšími polohami dvojitej väzby vzhľadom na kremík, nebolo možné v dôsledku vedľajších reakcií [7, 8] pripraviť reakčný medzistupeň — vinylmagnéziumhalogenid [6]. Až H. Normant [9—11] r. 1954 úpravou pôvodnej Grignardovej metodiky získal vinylmagnéziumhalogenid, vhodný na prípravu vinylsilánov. Ako reakčné prostredie odporúča použiť tetrahydrofurán. Americkí autori [12] v zmysle Normantovej úpravy používajú ako východiskovú zložku vinylchlorid. Dosahujú tak v priemere 90—98 % výťažky vinylmagnéziumchloridu. Pôsobením takto vzniknutého tzv. Normantovho činidla — vinylmagnéziumhalogenidu — na alkylchlórsilány, resp. chlorid kremičitý získali príslušný vinylsilán s pomerne vysokým výťažkom americkí výskumníci [13] a sovietski pracovníci [14].

Vinylovanie pomocou opísaného spôsobu sa rozšírilo aj na oblasť syntéz vinylových zlúčenín iných prvkov, napríklad cínu, ortuti, germánia [14—18], bizmutu [19] a selénu [20].

Pre uvažovaný prípad syntézy trimetylvinylsilánu má sodíková kondenzácia v porovnaní s Normantovou úpravou Grignardovej metodiky viaceré výhody: jednoduchší pracovný postup (jeden reakčný stupeň), značnú úsporu času a dostupnosť základného rozpúšťadla dietyléteru popri uspokojivom 77,5 % výťažku [1].

V literatúre však nenachádzame podrobnejší rozbor reakčných podmienok. Z tohto hľadiska sme považovali za užitočné preskúmať najvhodnejšie pod-

mienky a laboratórnu metodiku syntézy štatistickou metódou latinských štvorcov [22].

Experimentálna časť

Použité chemikálie

Trimetylchlórsilán — získaný priamou syntézou v poloprevádzke VÚOS Pardubice-Rybitví (asi 96 %).

Vinylchlorid — čistý, z Chemických závodov Wilhelma Piecka n. p., Nováky, stabilizovaný asi 0,5 % hydrochinónu.

Sodík — kovový, čistý z n. p. Lachema.

Metylacetát — čistý z n. p. Lachema.

Dietyléter — čistý, predsušený chloridom vápenatým a sodíkom a predestilovaný cez kolónu vyplnenú sodíkom.

Prístroj

Kondenzáciu sme uskutočňovali v trojhrdlej zábrusovej banke o obsahu 1,5 l, opatrenej KPG miešadlom, spätným chladičom a rúrkou, privádzajúcou vinylchlorid do reakčnej zmesi. Prietok plynného vinylchloridu, sušeného výplňovými kolónkami s CaCl_2 a P_2O_5 , reguloval sa podľa údajov kalibrovaného prietokomeru. Reakčný systém bol od vzdušnej vlhkosti izolovaný sušiacimi uzávermi CaCl_2 a P_2O_5 .

Pracovný postup

Úprava sodíka

Do jedolitrového smaltovaného hrca sa dá 300 ml toluénu a potrebné množstvo sodíka. Toluén sa vyhreje nad bod topenia sodíka (95 °C). Roztopený sodík sa v toluéne rozptýli rýchlobežným vrtulovým miešadlom na jemné perličky. Po klesnutí teploty na 90 °C perličkový sodík sa oddelí od toluénu a premyje sa bezvodým éterom.

Vlastná kondenzácia

Do trojhrdlej banky sa dá vypočítané množstvo jemne zrnitého sodíka, éteru, trimetylchlórsilánu a metylacetátu. Reakčná zmes sa vyhreje do refluxu a privádza sa určené prietokové množstvo vinylchloridu. Po vypočítanej dobe predpokladaného prietoku vinylchloridu sa prívod plynu zastaví a banka sa 30 minút vyhrieva za mierneho refluxu.

Izolácia trimetylvinylsilánu

Reakčná zmes sa ochladí asi na -5 °C. Nadbytočný nezreagovaný sodík sa odstráni. Éter sa po hydrolýze prípadných chlórsilánov vyextrahuje z roztoku 20—30 násobným množstvom studenej vody. Takmer čistý produkt — trimetylvinylsilán — sa rektifikuje na výplňovej kolóne za atmosferického tlaku. Zachytáva sa frakcia 54—56 °C.

Štatistická schéma pokusov

Na základe údajov literatúry a predbežných pokusov sme usúdili, že na priebeh kondenzácie a výtazok produktu môžu mať pravdepodobne vplyv tieto premenné veličiny:

1. množstvo sodíka (stĺpce) *I.* 1 mól, *II.* 1,1 mólu, *III.* 1,2 mólu;
2. množstvo éteru (rady) *I.* 150 ml, *2.* 250 ml, *3.* 350 ml;
3. prietoková rýchlosť plynného vinylchloridu (veľké písmená) *A.* 28 g/hod., *B.* 21 g/hod., *C.* 16,8 g/hod.

Tabuľka 1

	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>
1	6 <i>Aa</i>	1 <i>Bb</i>	3 <i>Cc</i>
2	2 <i>Cb</i>	9 <i>Ac</i>	5 <i>Ba</i>
3	4 <i>Bc</i>	7 <i>Ca</i>	8 <i>Ab</i>

a, b, c sú údaje potrebné na stanovenie experimentálnych chýb. Arabské číslice značia poradie pokusov.

Na posúdenie vplyvu týchto faktorov sme zostavili štatistickú schému (tab. 1) s údajmi troma premennými veličinami, pričom sme na konštantnej hodnote udržiavali ostatné reakčné parametre:

1. molárny pomer trimetylchlórsilán : vinylchlorid 1 : 1;
2. množstvo trimetylchlórsilánu pre jeden pokus 108 g;
3. množstvo katalyzátora metylacetátu 7 ml;
4. reakčná teplota — bod varu zmesi.

Výťažky jednotlivých pokusov sú zostavené v tab. 2.

Tabuľka 2

	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>
1	69,1	76,0	79,5
2	81,5	72,9	78,0*
3	85,0*	80,0	70,1

* Údaj sme kvôli výpočtom zmenšili o 0,1 %.

Priemerný výťažok bol 76,9 %.

Experimentálne výsledky uvádzame v tab. 3.

Tabuľka 3

Faktor	Súčet štvorcov	Priemer súčtu štvorcov	Stupne voľnosti	Stredný štvorec	Štatistická významnosť %
Množstvo sodíka	36,86	12,28	2	6,14	—
Množstvo éteru	59,46	19,82	2	19,91	—
Prietoková rýchlosť vinylchloridu	520,94	173,65	2	86,82	1,28
Experimentálna chyba	67,46	22,49	2	11,24	—

• Zo štatistického rozboru na podklade tabuliek pomeru variancií [22] vyplýva pomerne vysoká experimentálna chyba pri stanovení výťažku 3,01 %. V dôsledku toho vplyv množstva éteru a sodíka v skúmaných hraniciach je zanedbateľný. Vplyv prietokovej rýchlosti vinylchloridu je značný, charakterizovaný štatistickou významnosťou 1,28 %.

Na základe štatistického rozboru a grafického riešenia vyplývajú pre prípravu trimetylvinylsilánu opísaným spôsobom tieto optimálne podmienky pre základné množstvo trimetylvinylsilánu 1 mól, t. j. 108 g:

1. ekvimolárny pomer $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}:\text{CH}_2=\text{CHCl}:\text{Na}$;
2. množstvo éteru asi 200 ml;
3. prietoková rýchlosť vinylchloridu 16—20 g/hod.

Na potvrdenie správnosti záverov vyplývajúcich z vykonaných pokusov urobili sme kontrolné pokusy, ktorých výťažky v rámci experimentálnej chyby veľmi dobre súhlasia s vypočítaným údajom $80,5 \pm 3,01 \%$ (80,0 % a 82,1 %).

Súhrn

Prešetril sa vplyv niektorých reakčných podmienok na výťažok Wurtzovej syntézy trimetylvinylsilánu. Dosiahlo sa mierne zvýšenie výťažku popri zjednodušenej metodike izolácie konečného produktu a značnej úspore času v porovnaní s údajmi v literatúre. Zistené fyzikálne údaje súhlasia s údajmi literatúry.

ЗАМЕТКА К ЛАБОРАТОРНОМУ ПРИГОТОВЛЕНИЮ ТРИМЕТИЛВИНИЛСИЛАНА

И. ШИМЕК, Я. АЛАЧ

Кафедра органической технологии Словацкой высшей технической школы
в Братиславе

Выводы

Мы проверили влияние некоторых реакционных условий на выход синтеза триметилвинилсилана по методу Вюртца и получили повышение выхода при применении упрощенной методики изоляции конечного продукта и значительном сокращении времени по сравнению с литературными данными. Нами определенные физические данные находятся в согласии с данными в литературе.

Поступило в редакцию 29. 9. 1960 г.

BEITRAG ZUR LABORATORIUMSMÄSSIGEN HERSTELLUNG VON TRIMETHYLVINYLSILAN

I. ŠIMEK, J. ALAČ

Lehrstuhl für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Zusammenfassung

Die Autoren untersuchten den Einfluss einiger Reaktionsbedingungen auf die Ausbeute der Wurtz'schen Synthese des Trimethylvinylsilans und erzielten eine mässige Erhöhung der Ausbeute, neben einer vereinfachten Methodik der Isolierung des Endprodukts und einer beträchtlichen Zeitersparnis, im Verhältnis zu den Angaben aus dem Schrifttum. Die festgestellten physikalischen Angaben befinden sich in Übereinstimmung mit den Angaben aus der Literatur.

In die Redaktion eingelangt den 29. 9. 1960

LITERATÚRA

1. Kanazashi M., Bull. Chem. Soc. Japan 20, 493 (1953). — 2. Petrov A. D., Mironov V. F. a i., Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk, No 4, 461 (1956). — 3. Petrov A. D., Mironov V. F. a i., Uspechi chim. 22, 380 (1953). — 4. Bassett A., Emblem H. G. a i., J. Soc. Chem. Ind. 67, 177 (1947). — 5. Petrov A. D., Mironov V. F., Gluchovcev V. G., Ž. obsč. chim. 27, 1535 (1957). — 6. Krestinskij V. V., Ž. prikl. chim., chim. otd. 52, 85 (1920). — 7. Krestinskij V. V., Ber. 55, 2754, 2762, 2770 (1922). — 8. Kirrmann., Compt. rend. 184, 1178 (1927). — 9. Normant H., Compt. rend. 239, 1510 (1954). — 10. Normant H., Compt. rend. 239, 1811 (1954).
11. Normant H., Compt. rend., Bull. soc. chim., No 5, 728 (1957). — 12. Ramsden H., Leebrick J. J. a i., J. Org. Chem. 22, 1602 (1957). — 13. Rosenberg S., Walburn J. a i., J. Org. Chem. 22, 1200 (1957). — 14. Petrov A. D., Mironov V. F. a i., Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk, No 12, 1491 (1957). — 15. Seyferth D., Stone F., J. Am. Chem. Soc. 79, 515 (1957). — 16. Rosenberg S., Gibbons H. a i., J. Am. Chem. Soc. 79, 2738 (1957). — 17. Seyferth D., J. Org. Chem. 22, 478 (1957). — 18. Seyferth D., J. Am. Chem. Soc. 79, 2738 (1957). — 19. Maier L., Seyferth D. a i., Z. Naturforsch. 12B, 263 (1957). — 20. Jurjev J. K. a i., Ž. obsč. chim. 28 (90), 3262 (1958). — 21. Joffe S. T., Uspechi chim. 27, No 8, 1010 (1957). — 22. Homola V., Kamiš J., *Organická chemie a technologie*, príloha 1, Praha, 1954, 4.

Do redakcie došlo 29. 9. 1960

Adresa autorov:

Inž. Ivan Šimek, Ján Alač, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.