

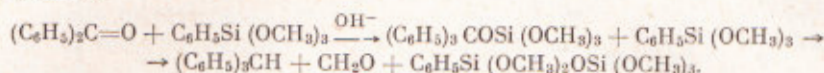
УДК 546.287

ХИМИЯ

А. А. ЖДАНОВ, академик К. А. АНДРИАНОВ, Т. В. НЕСТЕРОВА

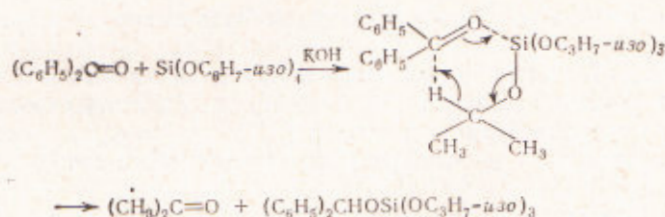
**ВОССТАНОВЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ТЕТРААЛКОКСИСИЛАНАМИ**

Ранее нами была описана (1) реакция фенилтриметоксисилана с бензофеноном, в которой фенилтриметоксисилан выступает в роли фенилирующего агента:



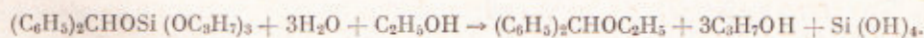
Во второй стадии образующееся производное трифенилкарбинола восстанавливается до трифенилметана, по-видимому, за счет алкоксильных групп, связанных с кремнием.

Для нас представляло интерес более подробно изучить восстановительное действие алкоксильных групп в реакциях с кетонами. При исследовании взаимодействия некоторых кетонов с тетраалкоксисиланами мы обнаружили новую реакцию, в которой тетраалкоксисиланы выступают в роли восстанавливающего агента. Так, при взаимодействии бензофенона с тетраизопропоксисилоном образуется ацетон в количестве около 70%. Эту реакцию можно изобразить следующей схемой:



Необходимо отметить, что эта реакция проходит только в присутствии каталитических количеств щелочи.

Для доказательства предполагаемого течения процесса мы проводили гидролиз реакционной массы в кислой среде в присутствии этилового спирта после удаления ацетона. При этом был получен этиловый эфир бензгидрола, образование которого можно объяснить следующей реакцией:



В табл. 1 приведены результаты, полученные при восстановлении кетонов различными тетраалкоксисиланами.

Все реакции по восстановлению кетонов тетраалкоксисиланами проводили в двугорлой колбе, снабженной дефлегматором, соединенным с прямым холодильником и приемником. Полученные альдегиды и кетоны идентифицировались по температуре кипения и температуре плавления 2,4-динитрофенилгидразонов.

Взаимодействие бензофенона с тетраизопропоксисилоном. В реакционную колбу поместили 27,87 г (0,105 г-мол.) тетраизопропоксисилана, 17,81 г (0,098 г-мол.) бензофенона и 0,45 г едкого кали (1% от всей реакционной массы). Образующийся ацетон отгоняли до тем-

Таблица 1

Исходный кетон	Тетраалкоксисилан	Выделившийся кетон	Выход кетона, % от теории	Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона, °С
$(C_4H_9)_2CO$	$Si \left[OCH \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{array} \right]_4$	$(CH_3)_2CO$	72	125,5
$(C_6H_5)_2CO$	$Si \left[OCH_2CH \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{array} \right]_4$	$(CH_3)_2CHCHO$	43	181
$(C_6H_5)_2CO$	$Si \left[OCH \begin{array}{l} \diagup CH_2CH_2 \\ \diagdown CH_2CH_2 \end{array} \right]_4$	$CH_2 \begin{array}{l} \diagup CH_2CH_2 \\ \diagdown CH_2CH_2 \end{array} CO$	98	160
$CH_3 \begin{array}{l} \diagup CH_2CH_2 \\ \diagdown CH_2CH_2 \end{array} CO$	$Si \left[OCH \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{array} \right]_4$	$(CH_3)_2CO$	10	125
$n-C_7H_{15} \begin{array}{l} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5 \end{array} CO$	$Si \left[OCH \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{array} \right]_4$	$(CH_3)_2CO$	50	125

температуры в кубе 220°. Было выделено 4,04 г (0,072 г-мол.) ацетона. Реакционную смесь растворили в 100 мл этилового спирта и гидролизovali при кипячении с обратным холодильником в течение 4 час. в присутствии 40 мл 15% HCl. Далее органическую часть экстрагировали серным эфиром, промыли до нейтральной реакции, сушили над сульфатом натрия и разогнали. В результате разгонки получили 12,15 г (0,057 г-мол.) этилового эфира бензгидрола — 58%, считая на взятый в реакцию бензофенон.

Найдено %: C 84,78; H 7,34
 $C_{15}H_{16}O$. Вычислено %: C 84,90; H 7,27

Строение этилового эфира бензгидрола было также подтверждено спектром я.м.р.

Взаимодействие тетраизобутоксисилана с бензофеноном. В реакцию взято 18,53 г (0,102 г-мол.) бензофенона, 35,23 г (0,11 г-мол.) тетраизобутоксисилана и 0,53 г едкого кали. Отгонку изомасляного альдегида вели до температуры в кубе 300°. Было выделено 3,13 г альдегида.

Взаимодействие тетрациклогексоксисилана с бензофеноном. Для реакции взято 13,76 г (0,076 г-мол.) бензофенона, 16,50 г (0,039 г-мол.) тетрациклогексоксисилана и 0,3 г едкого кали. Циклогексанон (7,24 г) отогнали до температуры в кубе 240°.

Взаимодействие циклогексанона с тетраизопропоксисиланом. Для реакции взято 9,79 г (0,40 г-мол.) циклогексанона, 25,83 г (0,09 г-мол.) тетраизопропоксисилана и 0,35 г едкого кали. Температура реакционной смеси не превышала 160°. Было отогнано 0,56 г ацетона.

Взаимодействие *n*-толилфенилкетона с тетраизопропоксисиланом. Для реакции взято 18,04 г (0,068 г-мол.) тетраизопропоксисилана, 11,47 г *n*-толилфенилкетона и 0,29 г едкого кали. Выделившийся ацетон (1,96 г) отогнали до температуры в кубе 200°.

В результате исследования обнаружена новая реакция восстановления кетонов тетраалкоксисиланами с одновременным окислением алкоксильной группы тетраалкоксисилана до кетона.

Институт элементоорганических соединений
 Академии наук СССР
 Москва

Поступило
 22 IX 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Т. В. Нестерова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, № 8, 1890.