

Академик К. А. АНДРИАНОВ, В. И. СИДОРОВ, Л. М. ТАРТАКОВСКАЯ,  
А. И. АНШИЛОВА, В. В. НЕПОМНИНА, К. С. ПУЩЕВАЯ

### АРИЛ-(АЛКИЛ)-СИЛАНЫ В РЕАКЦИЯХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА

Несмотря на повышенный интерес, который наблюдается в последнее время к реакциям восстановления кремнийгидридами различных классов соединений, реакция восстановления нитросоединений изучена недостаточно. Так, указывается на возможность восстановления нитросоединений до аминов органогидридсиланами и силоксанами, используя в качестве катализатора дибутиллаурат олова (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Авторами настоящей работы было отмечено восстановление в случае проведения реакции присоединения некоторых органогидридсиланов к *m*-нитростиролу (<sup>3</sup>). На наш взгляд, представляло несомненный интерес изучить влияние природы заместителей у атома кремния в молекуле гидридсиланов и их числа на его восстанавливающую способность в реакции с нитробензолом. В качестве исходных гидридов нами были выбраны: трифенил-, дифенилметил-, фенилдиметил-, фенил- и дифенилсиланы. Реакции восстановления проводились в присутствии катализатора 0,1 *N* раствора  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  в изопропиловом спирте, причем выдерживалось, по возможности, постоянство условий реакции — ее температура, продолжительность, количество катализатора и т. д.

Сравнительные опыты проводились при молярном соотношении реагентов: 3 мольных доли (считая по водороду, связанному с атомом кремния) органогидридсилана на 1 моль нитробензола. Количественную оценку превращения нитробензола в анилин проводили по выходу солянокислого анилина, получаемого после соответствующей обработки продуктов реакции газообразным  $HCl$ .

Оказалось, что наблюдается определенная зависимость между числом фенильных радикалов, стоящих у атома кремния в молекуле кремнийгидрида, и его восстанавливающей способностью. Наиболее высокий процент превращения нитробензола в анилин наблюдается в случае трифенилсилана, наименьший — в случае фенилсилана (табл. 1).

Понятно, что данные табл. 1 еще не говорят о том, что фенилсилан или дифенилсилан малоактивны в реакции восстановления нитробензола. Необходимо учитывать, что реакции восстановления нитробензола фенилсиланом и дифенилсиланом проходят очень бурно (более экзотермичны, чем другие из изученных нами); кубовые остатки от перегонки указанных двух реакций содержат значительное количество водорода, связанного с атомом кремния, на что указывают данные и.к. спектров и реакции со спиртовым раствором щелочи. Последнее указывает на то, что непосредственно в реакции восстановления используется не весь водород, связанный с кремнием. Далее, в реакции фенилсилана с нитробензолом при молярном соотношении 1 : 1 выделяется до 5% (от взятого нитробензола) азобензола; указанная реакция при молярном соотношении фенилсилана к нитробензолу 10 : 1 приводит к практически количественному восстановлению нитробензола, азобензол здесь выделен не был.

В то же время в случае диметилфенилсилана количественного восстановления не происходит (при молярном соотношении кремнийгидрида

Таблица 1

Исходный фенил-(метил)-силан	Количество взятых компонентов, г		Количество взятых компонентов, М		Выделено $\text{Ca}_2\text{N}_2\text{H}_2\text{NCl}$ , г	% превращения нитробензола в анилин	Выделено азобензола, г	Выход азобензола в % от теоретически возможного кол-ва анилина	Выделенный кремнийорганический продукт реакции (н. п.) и его константы	Выделено к. п., г (%)	Примечание
	фенил-(метил)-силан	нитро-бензол	фенил-(метил)-силан	нитро-бензол							
Фенилсилан	2,22	2,46	0,02	0,02	0,33	12,7	0,09	4,9			
Фенилсилан	3,50	0,40	0,032	0,0033	0,42	88,0	—	—			
Дифенилсилан	2,76	1,23	0,015	0,01	0,31	24,0	0,08	8,6			
Трифенилсилан	3,80	0,615	0,015	0,005	0,41	63,2	—	—	Гексафенилдисилоксан Г. пл., 223,0—223,5	0,85 (31,3)	Лит. данные (?): Т. пл. 224—224,5°
Дифенилметилсилан	4,16	0,86	0,021	0,007	0,45	49,9	—	—	Сим. тетрафенилдисилоксан (I), т. кип. 230—240 при 2 мм, $n_D^{20}$ 1,5790	0,80 (19,1)	Лит. данные: (I), т. кип. 189°/0,1 $n_D^{25}$ 1,5866 (?);
									трифенилметилсилан (II), т. пл. 67—68°	0,17	II, т. пл. 66—67 (?)
Дифенилметилсилан	2,98	18,4	0,015	0,15	Не выделяли				I, т. кип. 243—245°/3 мм $n_D^{20}$ 1,5841	2,61 (85)	Для II Найдено %: С 83,41; Н 6,42; Si 9,93
									II, т. пл. 68—69°	0,14	Вычислено %: С 83,15; Н 6,61; Si 10,24
Диметилфенилсилан	4,08	1,23	0,03	0,01	0,48	37,3	—	3,1	См. текст		% выхода азобензола устанавливался по соотношению азобензолу анилину, выделенному после восстановления азобензола
Диметилфенилсилан	4,08	3,69	0,03	0,03	0,15	3,9	—	2,5			

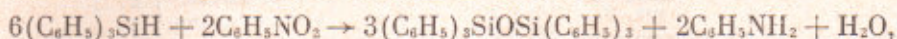
к нитробензолу 10 : 1), азобензол по-прежнему присутствовал в реакционном продукте (2,4% — по солянокислому анилину). Тот факт, что в продуктах реакции восстановления выделяется азобензол, нами установлен на основании следующих данных: полученный продукт и эталонный азобензол давали идентичные и.к. спектры, их электронные спектры имели один и тот же максимум и одну и ту же интенсивность, их смешанная проба не давала депрессии температуры плавления.

В реакциях трифенилсилана и дифенилметилсилана с нитробензолом указанные кремнийгидриды превращались в соответствующие фенил-(метил)-дисилоксаны, строение которых было установлено на основании и.к. спектров и соответствия их физических констант литературным данным.\* В и.к. спектрах кубовых остатков от перегонки в случае реакций фенилсилана и дифенилсилана с нитробензолом присутствуют интенсивные полосы поглощения в области 1080—1100  $\text{см}^{-1}$ , что соответствует валентным колебаниям связи Si—O.

В реакции диметилфенилсилана с нитробензолом выделить азобензол не представлялось возможным, так как температура кипения азобензола 293°, а сим. дифенилтетраметилдисилоксан, который можно было ожидать, — 292°. Поэтому после выделения анилина проводилось восстановление азобензола до анилина действием  $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ . Освобожденный таким образом от азобензола продукт реакции при перегонке в вакууме давал фракцию, выкипающую в интервале 110—112° при 4 мм рт. ст.; отдельные пробы этой фракции, отобранные во время перегонки, имеют практически одинаковый  $n_D^{20}$  1,5409, однако хроматографический анализ фракции дает наличие двух веществ. Хроматографически было показано соответствие первого пика в анализируемой фракции сим. тетраметилдифенилдисилоксану, с этой целью был специально синтезирован эталонный сим. тетраме-

тилдифенилдисилоксан, константы которого соответствовали литературным данным (\*).

На основании наших данных предполагается схема восстановления (например, в случае трифенилсилана и нитробензола):



т. е. кислород нитрогруппы идет на образование силоксановой связи. По аналогичным схемам проходят реакции восстановления нитробензола и другими фенил-(метил)-силанами, причем восстановление в присутствии  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  проходит по обычному механизму ступенчатого гидрирования. Об этом свидетельствует факт образования азобензола.

Интересным является то, что реакция восстановления в нашем случае катализируется  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и не идет без катализатора вовсе, даже в случае трифенилсилана.

Полученная зависимость восстанавливающей способности \* фенилметилсиланов в реакциях восстановления нитробензола  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH} > (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{SiH} > \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$  вообще однозначно коррелируется с тем, что в указанном ряду происходит увеличение «гидридного» характера связанного с кремнием атома водорода. Но факт увеличения активности в реакциях, затрагивающих связь  $\text{Si}-\text{H}$ , для соединений, в которых гидридный характер водорода, связанного с атомом кремния, понижен, обычно объясняется тем, что в этом случае облегчается гомолитический разрыв связи  $\text{Si}-\text{H}$ . В нашем же случае, когда реакция проводится в присутствии такого сложного катализатора, как  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , это заключение о гомолитическом характере разрыва связи  $\text{Si}-\text{H}$  не является столь очевидным.

Нельзя не считаться также и с возможностью реакции диспропорционирования фенил-(метил)-силанов под действием  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  — факт достаточно известный в литературе. Диспропорционирование наблюдалось нами в случае реакции дифенилметилсилана с нитробензолом, где был выделен трифенилметилсилан, строение которого установлено на основании и.к. спектров, соответствия его физических констант литературным данным и элементарного анализа.

### Экспериментальная часть

Общая методика проведения реакций взаимодействия нитробензола с фенил-(метил)силанами). В четырехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой, мешалкой, обратным холодильником и термометром, вносили нитробензол и 3 капли катализатора 0,1N раствора  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в изопропиловом спирте, затем прибавляли из капельной воронки фенил-(метил)-силан. Смесь нагревали на масляной бане до  $80^\circ$ , перемешивали при этой температуре  $\sim 30$  мин., после чего медленно поднимали температуру до  $150^\circ$  и выдерживали в течение 4 час. Затем смесь охлаждали, отфильтровывали, добавляли петролейный эфир и подвергали обработке сухим  $\text{HCl}$ , далее проводили разгонку; или разгоняли под вакуумом, в последнем случае обработке  $\text{HCl}$  подвергалась фракция  $45-60^\circ/15-20$  мм рт. ст. Отфильтровывали солянокислый анилин, промывали несколько раз петролейным эфиром и высушивали (осадок растворяли в воде, добавляли щелочь, после экстрагирования эфиром, высушивания и отгонки растворителя выделяли чистый анилин). Порядок обработки  $\text{HCl}$  не влиял на выход и состав продуктов реакции. При разгонке в вакууме в отдельных случаях была выделена

\* Разумеется, окончательные данные по активности различных органогидридсиланов в реакции восстановления можно будет получить после соответствующих кинетических измерений (например, убыли концентрации  $\text{Si}-\text{H}$  во времени); работа в данном направлении нами проводится и будет опубликована в ближайшее время.

фракция с т. кип. 120—135°/5 мм рт. ст. При стоянии из этой фракции выпадали кристаллы оранжево-красного цвета, их многократно перекристаллизовывали из гептана; температура плавления полученного азобензола 64—66°. Фенил-(метил)-дисилоксаны выделяли разгонкой в вакууме, либо перекристаллизацией. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Чистота выделенных продуктов проверялась газо-жидкостной хроматографией, использовался хроматограф ЛХ-7А (фазы — SE-30 на хромосорбе W — 10 вес.%, газ-носитель — гелий). И.к. спектры поглощения снимались на спектрометрах UR-10 и UR-20.

Всесоюзный заочный институт текстильной  
и легкой промышленности  
Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
28 V 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> S. Nitsche, M. Wick, *Angew. Chem.*, **69**, 96 (1957). <sup>2</sup> S. Nitsche, *Makromolek. Chem.*, **34**, 231 (1959). <sup>3</sup> К. А. Андрианов, В. И. Сидоров, Л. М. Тартаковская, Тез. докл., представленных на IV конфер. по химии и применению кремнийорганических соединений, М., **1**, 1968. <sup>4</sup> М. Ф. Шостаковский, Х. И. Кондратьев, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1956**, 811. <sup>5</sup> H. Gilman, H. W. Benedict, H. Hartzfeld, *J. Org. Chem.*, **19**, 419 (1954). <sup>6</sup> W. H. Daudt, J. F. Hyde, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 386 (1952). <sup>7</sup> H. Gilman, H. W. Melvin, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 4050 (1949).