

УДК 542.91+546.287

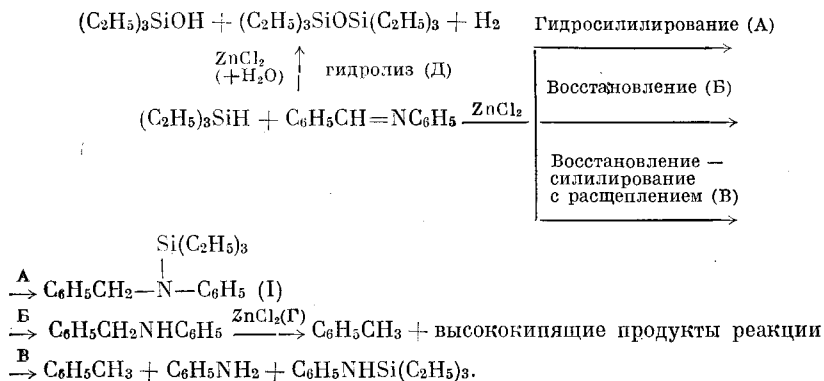
ХИМИЯ

Академик К. А. АНДРИАНОВ, В. И. СИДОРОВ, М. И. ФИЛИМОНОВА

О РЕАКЦИИ ТРИЭТИЛСИЛАНА С БЕНЗИЛИДЕНАНИЛИНОМ

Реакция триэтилсилана с бензилиденанилином является удобной для изучения важной проблемы в химии алкил-(арил)-гидросиланов — соотношения реакций гидросилилирования и восстановления, а также представляет несомненный препаративный интерес.

Мы установили, что реакция гидросилилирования бензилиденанилина триэтилсиланом не наблюдается в отсутствие катализаторов и не имеет места в присутствии таких катализаторов, как H_2PtCl_6 , $(CH_3)_3SiOK$, C_2H_5ONa . В присутствии же катализатора $ZnCl_2$, содержащего до 2% воды, наблюдается сложная реакция, схематически представленная ниже:



Причем оказалось, что количество катализатора существенно сказывается на соотношении продуктов реакции. Так, по данным г.ж.х. мы установили, что с увеличением концентрации $ZnCl_2$ увеличивается выход продукта гидросилилирования — N-бензил,N-(триэтилсилил)-анилина (I) по реакции (A), уменьшается количество непрореагировавшего бензилиденанилина, увеличивается доля продукта восстановления — N-бензилаанилина (реакция (B)) по отношению к непрореагировавшему бензилиденанилину, увеличивается доля гексаэтилдисилоксана (реакция (D)) и растет доля N-(триэтилсилил)-анилина в реакционной смеси (реакция (B)) (см. табл. 1).

Для того чтобы убедиться в том, что I является истинным продуктом реакции гидросилилирования, а не продуктом реакции силилирования амина, была изучена реакция триэтилсилана с N-бензилаанилином в присутствии $ZnCl_2$ при мольном соотношении 1,0 : 1,0 : 0,05. Оказалось, что I в реакции отсутствует, а в продуктах реакции содержится (вес. %): 71 непрореагировавших триэтилсилана и N-бензилаанилина, 5 толуола, 6 триэтилсиланола, 8 гексаэтилдисилоксана и 10 высококипящих продуктов, аналогичных тем, что обнаружены (по данным г.ж.х.) и в реакции бензилиденанилина с триэтилсиланом в присутствии $ZnCl_2$.

Все это заставило нас предположить, что при нагревании N-бензилаанилина в присутствии $ZnCl_2$ имеет место термическая каталитическая реакция, приводящая к образованию толуола и высококипящих продуктов (реакция (Г)). И действительно, в чистом виде указанную реакцию мы наблюдали при нагревании N-бензилаанилина с хлористым цинком (моль-

Влияние концентрации $ZnCl_2$ и условий проведения опытов на соотношение продуктов реакции (мол. соотношение триэтилсилана к бензилиденанилину 1 : 1)

Мольная доля $ZnCl_2$ по отношению к исходному триэтилсилану	Состав продуктов реакции, вес. %							N-бензиланилин : бензилиденанилин, %
	легкокипящие продукты реакции в сумме *	гексаэтилдисилоксан	N-(триэтилсिलил)-анилин	бензилиденанилин	N-бензиланилин	N-бензил-N-(триэтилсилил)-анилин (I)	высококипящие продукты реакции	
1,0	15,8	13,7	8,0	0,6	2,2	49,2	10,5	78/28
0,1	11,9	7,9	13,7	30,8	10,6	14,2	10,9	25/75
0,05	28,2	6,3	5,1	39,8	3,9	14,4	2,3	9/91
0,01	24,2	3,9	4,2	50,0	5,6	7,9	4,2	10/90
0,1 **	12,7	4,2	2,5	29,7		49,0	1,9	Не иссл.
0,1 ***	19,1	8,5	14,3	33,9		15,6	8,6	Не иссл.
0,05 ****	21,6	1,7	3,8	30,0	4,1	33,6	5,2	12/88

* Триэтилсилан, толуол, триэтилсиланол, анилин.

** С предварительным прогревом триэтилсилана с $ZnCl_2$ перед реакцией 6 час.

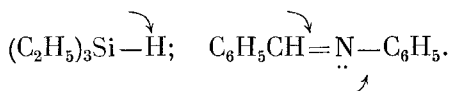
*** С предварительным прогревом бензилиденанилина с $ZnCl_2$ перед реакцией 6 час.

**** С предварительным вакуумированием исходных продуктов в жидком азоте при $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. (реакция в запаянной ампуле).

ное соотношение 1,0 : 0,33). В продуктах реакции обнаружены (вес. %): толуол 12, непрореагировавший N-бензиланилин 69 и высококипящие продукты 19, аналогичные тем, что обнаружены (по данным г.ж.х.) и в реакции бензилиденанилина с триэтилсиланом в присутствии $ZnCl_2$. Из высококипящих продуктов был выделен в чистом виде только один (самый высококипящий); на основании данных и.к. и п.м.р. спектроскопии и элементного анализа можно предположить его строение — $(C_6H_5)_2CH-N(C_6H_5)_2$. Кроме указанного продукта, по данным г.ж.х., присутствуют еще четыре высококипящих соединения, но сам вид хроматограмм указывает на сомнительную возможность их разделения. Относительно их строения, на основании данных и.к. и п.м.р. спектроскопии, можно сказать следующее — в их составе отсутствует первичная аминогруппа, присутствует вторичная аминогруппа, соотношение протонов ароматического кольца к протонам C—N-связи мостиковой составляет не менее 15 : 1.

Доказательство протекания реакции восстановления — силилирования с расщеплением (реакция (В)) мы видим в том, что в продуктах реакции триэтилсилана с бензилиденанилином в присутствии $ZnCl_2$ обнаружены анилин, N-(триэтилсилил)-анилин и в значительных количествах (10,7% при мольном соотношении исходных 1,0 : 1,0 : 0,05) толуол. В то же время анилин с триэтилсиланом в присутствии $ZnCl_2$, как мы убедились, не реагирует, не наблюдается никаких реакций при нагревании бензилиденанилина и анилина с хлористым цинком, в реакции N-бензиланилина с $ZnCl_2$ (реакция (Г)) анилин в продуктах реакции отсутствует.

Обращает на себя внимание то, что в продуктах реакции (по схеме (В)) отсутствует триэтилбензилсилан. Этот факт, как и строение I, строго установленное на основании данных г.ж.х. (один изомер!), и.к. и п.м.р. спектроскопии и элементного анализа, показывают, что реакция триэтилсилана с бензилиденанилином в присутствии $ZnCl_2$ проходит в соответствии с поляризацией связей в исходных соединениях:



Указанные факты позволяют сделать вывод о маловероятности радикального процесса изучаемой реакции, так как радикал $Si(C_2H_5)_3$ предпочтительнее атаковал бы место с пониженной электронной плотностью

связи $—C=N—$, т. е. атом углерода. К аналогичному выводу приходят и другие авторы (¹), разбирая механизм реакции гидросилилирования, катализируемы соединениями элементов 8 группы.

Протекание реакции гидролиза триэтилсилана в присутствии $ZnCl_2$, содержащего до 2% воды (реакция (Д)), не вызывает сомнений, так как, во-первых, с увеличением концентрации $ZnCl_2$ возрастает количество гексаэтилдисилоксана в продуктах реакции триэтилсилана с бензилиденанилином (табл. 1); во-вторых, холостой опыт — реакция триэтилсилана с $ZnCl_2$, содержащим до 2% воды, (мольное соотношение 1,0:1,0) приводит после 2-часового нагревания к образованию гексаэтилдисилоксана (25 вес. %) и водорода.

Отсутствие при этом триэтилсиланола мы объясняем каталитическим влиянием $ZnCl_2$ (при гидролизе последнего среда слабокислая, что приводит к конденсации триэтилсиланола в гексаэтилдисилоксан). Наличие же триэтилсиланола в продуктах реакции триэтилсилана с бензилиденанилином в присутствии $ZnCl_2$ можно объяснить тем, что производные аминов, имеющиеся в продуктах реакции, связывают хлористый водород — так, наблюдается образование хлористого фениламмония.

На течение реакции триэтилсилана с бензилиденанилином несомненное влияние оказывает предварительное нагревание исходных триэтилсилана или бензилиденанилина с хлористым цинком (табл. 1), при этом уменьшается время реакции с 16 до 10 час. и меняется соотношение продуктов реакции (особенно в случае триэтилсилана). Причем, если температуру предварительного нагревания бензилиденанилина с $ZnCl_2$ поднять с 120 до 190°, а после добавить триэтилсилан, реакции не наблюдается вовсе.

Все эти факты, как и факт влияния концентрации $ZnCl_2$ на состав продуктов реакции, говорят о том, что механизм реакции триэтилсилана с бензилиденанилином весьма сложный и включает в себя, по-видимому, стадии образования промежуточных комплексов хлористого цинка с исходными соединениями.

Возможно также, что на ход реакции влияет и кислород — об этом свидетельствуют данные по реакции с предварительным вакуумированием (табл. 1).

Все реакции, кроме случая предварительного вакуумирования (табл. 1), проводились в колбе с обратным холодильником при работающей магнитной мешалке при нагревании. Температура во всех проводимых реакциях не превышала 120–125°, продолжительность реакции 16 час.

Так, например, после завершения реакции 21,4 г (0,12 мол.) бензилиденанилина, 13,7 г (0,12 мол.) триэтилсилана и 0,8 г (0,006 мол.) хлористого цинка реакционная смесь отфильтровывалась от осадка, осадок промывался абсолютным эфиром, эфирные вытяжки добавлялись к продуктам реакции и после отгонки эфира проводилась тщательная разгонка. Обработка данных г.ж.х. показывает следующий состав продуктов реакции (вес. %): триэтилсилан 10,7, толуол 10,7, триэтилсиланол 5,4, анилин 1,4, гексаэтилдисилоксан 6,3, N-(триэтилсилил)-анилин 5,1, бензилиденанилин 39,8, N-бензиламин 3,9, I 14,4, высококипящие продукты 2,3.

Из указанных продуктов выделены в чистом виде — триэтилсилан 1,9 г, толуол 1,9 г, солянокислый фениламмоний 0,6 г, N-(триэтилсилил)-анилин 1,5 г, т. кип. 119–120°/5 мм, $n_D^{20}=1,5228$; лит. (²): т. кип. 121–121,5°/6 мм, $n_D^{20}=1,5210$, гексаэтилдисилоксан 1,2 г (выделен на препаративном хроматографе), I 4,5 г, т. кип. 169–170°/3 мм, $n_D^{20}=1,5603$

Найдено %: С 76,51; Н 8,91; Si 9,06; N 5,59
Вычислено %: С 76,73; Н 9,11; Si 9,44; N 4,72

соединение $(C_6H_5)_2CH—N(C_2H_5)_2$ 0,6 г, т. пл. 192° (из гептана)

Найдено %: С 90,24; Н 5,58; N 4,21
Вычислено %: С 89,55; Н 6,27; N 4,18

Строение всех продуктов установлено на основании соответствия хроматограмм эталонным образцам, синтезированным встречно, для выделенных соединений изучались и.к., п.м.р. спектры, кроме того триэтилсиланол переводился в гексаэтилдисилоксан, а солянокислый фениламмоний в анилин.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
20 IX 1974

Всесоюзный заочный институт текстильной и
легкой промышленности
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Э. Я. Лукевич, М. Г. Воронков, Гидросилилирование, гидрогермилирование и гидростаннилирование, Рига, 1964, стр. 20. ² В. Н. Долгов, В. П. Харитонов, М. Г. Воронков, ЖОХ, т. 24, 678 (1954).