

## РЕАКЦИИ ГИДРИДНОГО ПЕРЕМЕЩЕНИЯ \*

Н. Дино, Г. Питерсон и Дж. Сайнес

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	801
II. Углеводороды как доноры гидрид-ионов	802
III. Спирты как доноры гидрид-ионов	805
IV. Альдегиды как доноры гидрид-ионов	809
V. Муравьиная кислота как донор гидрид-ионов	809
VI. Биологические системы	810
VII. Прочие реакции	810

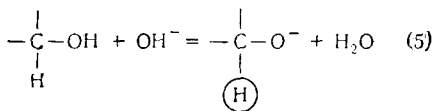
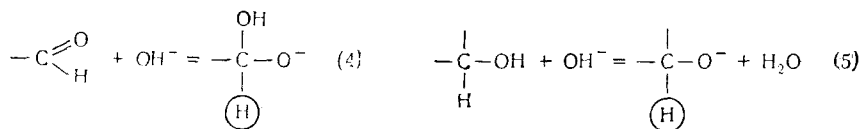
## I. ВВЕДЕНИЕ

Перенос водорода с парой электронов от одного атома углерода к другому — частое явление в органической химии. Эта реакция, называемая гидридным перемещением, характеризуется тем, что перемещающийся водород не вступает в реакцию обмена с атомами водорода растворителя, обладающими протонной подвижностью, и не образует с ними молекулярного водорода. Углерод, являющийся акцептором гидрид-иона, должен либо обладать секстетом электронов, т. е. быть карбониевым углеродом, либо иметь потенциальную возможность становиться карбониевым углеродом. Вследствие этого реакции гидридного перемещения относятся к химии ионов карбония. Наличие заранее образовавшихся ионов карбония не обязательно, так как ненасыщенный атом углерода (в  $C=C$ ,  $C=O$  и т. д.) при сдвиге электронной пары может давать секстет. Эта потенциальная возможность осуществляется при присоединении протона к ненасыщенным системам [уравнения (1) — (3)]. И действительно, реакции гидридного перемещения ускоряются при катализе кислотами.



Можно ускорить реакцию гидридного перемещения, оказывая влияние на углерод, являющийся донором гидрид-ионов. Если у атома, соседнего с атомом углерода, связанного с водородом, имеется отрицательный заряд, это увеличивает тенденцию водорода к отрыву в виде гидрид-иона. Отрицательный заряд может возникнуть либо при присоединении к двойной связи аниона [уравнение (4)], либо в результате отщепления протона от соседнего атома [уравнение (5)].

Водород, имеющий тенденцию оторваться в виде гидрид-иона в уравнениях (4) и (5), помещен в кружок:



\* Chem. Rev., 60, 7 (1960). Перевод с английского З. Н. Парнес под ред. Д. Н. Курсанова.

Реакции гидридного перехода, включая гетеролитический разрыв связи, протекают или через стадию образования ионов, или через стадию возникновения полярных переходных состояний. Поэтому реакции обычно проходят в полярных растворителях или, в случаях неполярных растворителей, в полярных ячейках. Кроме того, на миграцию гидрид-иона от одного атома углерода к другому могут оказывать влияние стерические препятствия.

ТАБЛИЦА

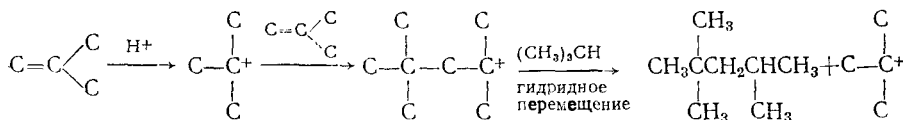
Доноры гидрид-ионов	Продукты (акцепторы гидрид-ионов)
Углеводороды	Спирты или их производные (олефины, простые эфиры и др.)
Спирты	Альдегиды и кетоны
Альдегиды	Кислоты
Муравьиная кислота	$\text{CO}_2 + \text{H}^+$

Перемещение гидрид-иона является восстановительно-окислительным процессом. В таблице приведены возможные доноры гидрид-ионов и соответствующие продукты реакций. Продукты реакции, указанные в этой таблице, являются, как и следовало ожидать, акцепторами гидрид-ионов. Из

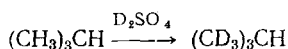
комбинации приведенных здесь доноров и акцепторов гидрид-ионов могут быть составлены все типы реакции гидридного перемещения, большинство из которых действительно наблюдались.

## II. УГЛЕВОДОРОДЫ КАК ДОНОРЫ ГИДРИД-ИОНОВ

Реакции углеводородов в качестве доноров гидрид-ионов с олефинами, которые в протонизированной форме являются акцепторами гидрид-ионов, имеют большое значение в промышленном получении высокооктанового бензина. Известно большое число реакций этого типа<sup>1</sup>. В качестве типичного примера может быть приведен следующий:

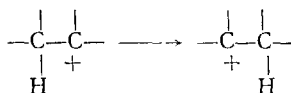


На природу указанной реакции проливает свет тот факт, что при реакции водородного обмена изобутана с дейтеросерной кислотой в реакцию вступают не более девяти атомов водорода<sup>2</sup>. Десятый атом в реакцию водородного обмена не вступает.

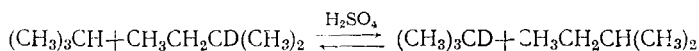


В тех же условиях только десятый атом водорода (водород при третичном атоме углерода) вступает в быстрый обмен с третичным атомом водорода изопентана<sup>2\*</sup>. Так, в 97%-ной серной кислоте гидридный переход возможен только между третичными углеродными атомами в изобутане и изопентане. Реакцию можно рассматривать как гидридный переход между углеводородами и протонизированными

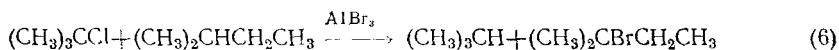
\* Курсанов и Сеткина считают, что изотопный обмен водорода трет.-алканов с  $\text{D}_2\text{SO}_4$  обусловлен перемещением карбониевого центра по цепи атомов углерода не только за счет перемещения алкильных групп, но также и за счет внутримолекулярного перемещения гидрид-ионов по схеме:



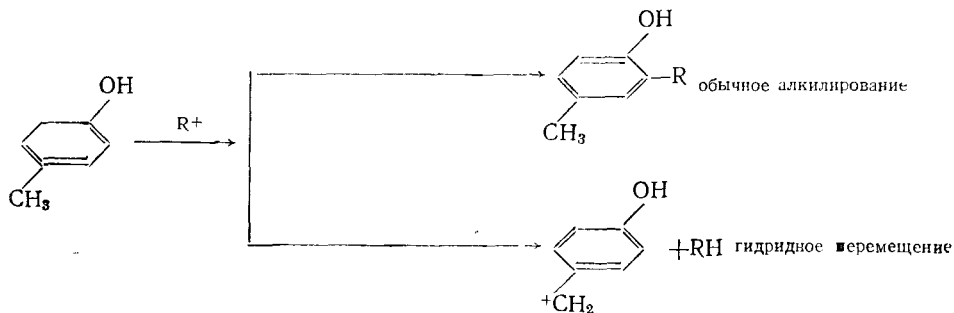
олефинами (третичные алкилкатионы), которые присутствуют в малых количествах<sup>2</sup>

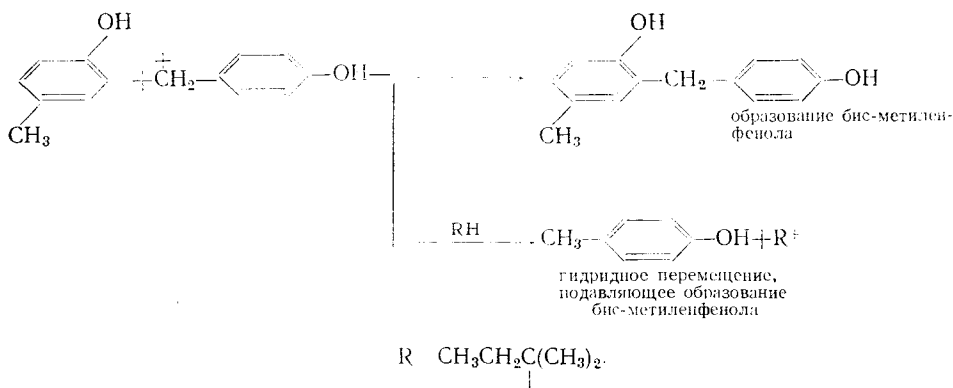


Реакции гидридного перемещения водорода от третичного алкила к третичному алифатическому иону карбония могут протекать с очень большой скоростью. Бартлетт, Кондон и Шнейдер<sup>3</sup> показали, что в реакции, представленной уравнением (6) третичный бромистый амил образуется быстрее, чем в  $10^{-3}$  сек. при  $25^\circ$  при каталитическом действии  $\text{AlBr}_3$

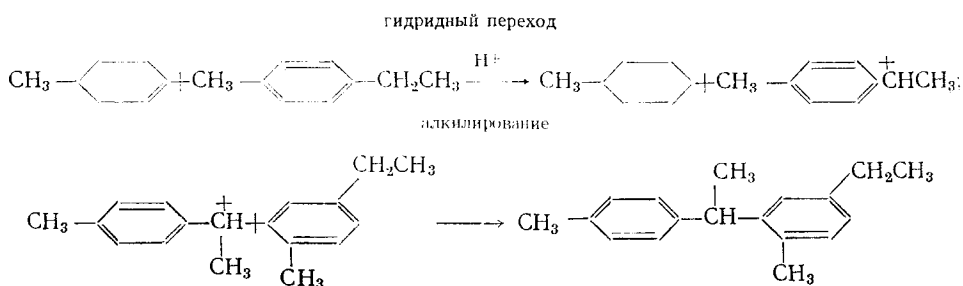


Аналогичные результаты были получены, когда вместо хлористого изопропила брали хлористый трет.-бутил<sup>3</sup>. Возможны и гидридные перемещения ко вторичным алкильным катионам в присутствии галогенидов алюминия<sup>1,3</sup>. Однако в присутствии серной кислоты такие гидридные перемещения не наблюдались, хотя и известны перегруппировки, протекающие через стадию образования вторичных алкильных катионов<sup>1,4</sup>. Вероятно, алкильные катионы, образующиеся под действием серной кислоты, отличаются от алкильных катионов, полученных действием  $\text{AlHal}_3$ . Так «серно-кислотные» катионы могут быть связаны с серной кислотой связью, аналогичной кислородной связи, постулирующей для объяснения коэффициента активности арилметильных катионов<sup>5</sup>. Способность алифатических углеводородов отдавать гидрид-ионы арилметильным катионам до сих пор не наблюдалась. Это объясняется прежде всего большей стабильностью арилметилкатионов по сравнению с чисто алифатическими катионами, которые должны получиться в результате реакции. Однако тот факт, что прибавление избыточного количества изопентана подавляет образование бис-метилефенолов при реакции алкилирования *n*-крезола, объясняют именно гидридным перемещением. Алкилирование *n*-крезола третичными алкилирующими агентами проходит с хорошим выходом при добавлении 1—25 мол. % фтористого бора, но при добавке 50 мол. % фтористого бора реакция осложняется. Бис-метилефенолы образуются, по-видимому, благодаря тому, что третичный алкильный катион отрывает гидрид-ион от метильной группы *n*-крезола с образованием бензильных катионов. Бензильные катионы алкилируют *n*-крезол с образованием бис-метилефенолов<sup>6</sup>. Эта побочная реакция подавляется прибавлением изопентана, который служит донором гидрид-ионов по отношению к бензильным катионам, как это следует из схемы<sup>6</sup>, где:

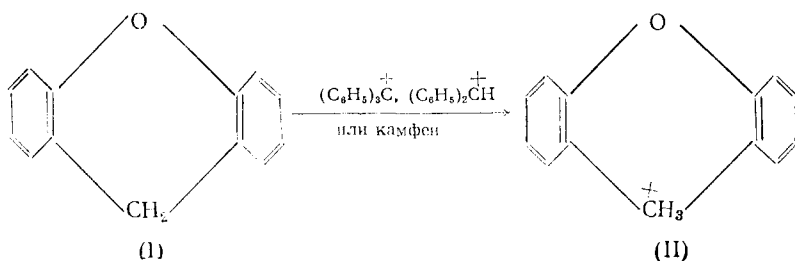




Обратный процесс — реакция ариалканов с алифатическими алкильными катионами, — был предложен для объяснения образования бис-метилфенолов по вышеприведенной схеме, так же как и для диарилметанов при алкилировании алкилбензолов алифатическими олефинами. Полученный из олефина катион отрывает гидрид-ион от алкилбензола с образованием арилалкильного катиона; арилалкильный катион реагирует с алкилбензолом с образованием производных диарилметана. При алкилировании 4-метил-, 2,4-диметил- и 2,4,6-триметилэтилбензола<sup>7</sup> 4-метилциклогексеном это направление реакции становится основным.



При алкилировании различных 4-метилалкилбензолов при помощи 4-метилциклогексана<sup>7-10</sup> образование производных диарилметана также становится основной реакцией. При алкилировании *n*-ксилола или 4-хлортолуола под действием 1,1-дихлоралканов или трет.-бутилхлорида наряду с другими продуктами образуются и производные диарилметана, причем эта реакция также является результатом гидридного перемещения<sup>11</sup>. Арилметильные или чисто алифатические катионы способны отрывать гидрид-ион от арилметанов. Так, ксантен (I) превращается в ксантильный катион (II) с выходом более 80% под действием трифенилметильного или дифенилметильного катиона в фосфорной кислоте или раствора камфена в фосфорной кислоте. Ксантильный катион был идентифицирован спектроскопически<sup>12</sup>.

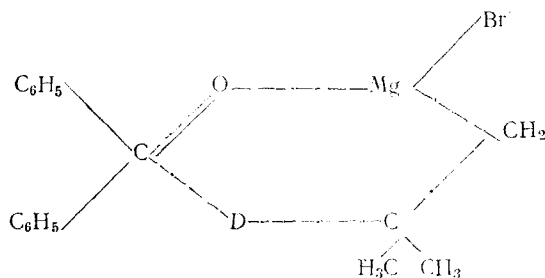
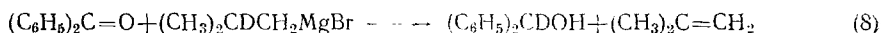


Циклогептатриен реагирует с трифенилметильным катионом с образованием циклогептатриенильного катиона и трифенилметана<sup>13</sup>. Трифенилметильный катион аналогичным образом отрывает гидрид-ион от  $(C_7H_8)Mo(CO)_3$  с образованием  $(C_7H_7^+)Mo(CO)_3$ <sup>14</sup>.

При взаимодействии бензилового спирта с бензолом, толуолом или дифенилметаном в присутствии хлористого алюминия как катализатора образуются производные антрацена<sup>15</sup>.

Дигидроантрацен является прямым продуктом алкилирования, а антрацен может образоваться в результате отрыва гидрид-иона бензильным катионом от дигидроантрацена (реакция окисления).

Известны реакции, в которых углеводороды передают гидрид-ион карбонильным соединениям. Это, во-первых, восстановление карбонильных соединений до спиртов при действии некоторых реагентов Гриньяра<sup>16-18</sup>. Природа этих реакций становится ясной из того факта, что при восстановлении бензофенона до бензгидрола бромистым изобутилмагнием уравнение (8) к бензофенону переходит дейтерий только от  $\beta$ -углерода, а не от  $\alpha$ - и  $\gamma$ -углеродов<sup>19</sup>.



Переходное состояние можно представить в виде цикла, как это видно из формулы под уравнением (8).

Ароматизация частично гидрогенизированных ароматических соединений, при действии на них хинонов может рассматриваться как реакция, включающая гидридное перемещение<sup>20</sup>.

Известен один пример реакции, в которой производное кислоты было восстановлено углеводородом в альдегид<sup>21</sup>. Ацетилхлорид ацетирует декалин в присутствии хлористого алюминия. По-видимому, первым актом ацетилирования является отрыв гидрид-иона от декалина с образованием олефиновой связи, которая и подвергается ацетилированию. Вероятно, отрыв гидрид-ионов осуществляется при помощи  $CH_3CO^+$ . Это объяснение подтверждается тем, что в продуктах реакции был обнаружен ацетальдегид<sup>21</sup>. Многие случаи изомеризации олефинов объясняют внутримолекулярным гидридным перемещением, что делает понятным применение кислот в качестве катализатора в этих реакциях.

Так как уже имеется обзор этих реакций<sup>1</sup>, то мы здесь не будем на них останавливаться.

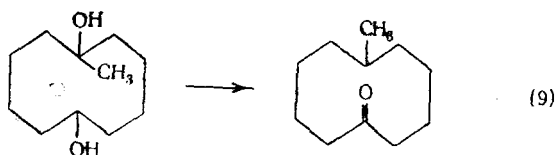
### III. СПИРТЫ КАК ДОНОРЫ ГИДРИД-ИОНОВ

На примерах диспропорционирования диарилметанолов до диарилметанов и диарилкетонов видно, что первичные и вторичные спирты являются хорошими донорами гидрид-ионов, 4,4'-Диметоксидифенилметанол под действием кислот превращается в 4,4'-диметоксибензофенон и 4,4'-диметоксидифенилметан. При проведении реакции в  $CCl_3COOD$  в образовавшемся диарилметане отсутствует дейтерий, что дает воз-

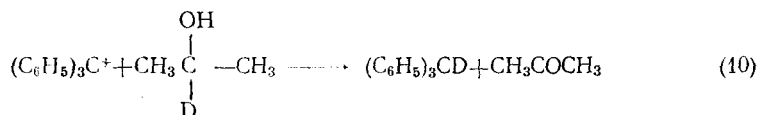
можно считать эту реакцию гидридным перемещением<sup>22</sup>. Другими примерами являются превращение бензгидрола в дифенилметан и бензофенон<sup>23, 24</sup>, 9-ксантена в ксантен и ксантон<sup>22, 25</sup> и 2,3,4,5,6-пентаметилбензонлового спирта в гексаметилбензол и, вероятно, в пентаметилбензальдегид, нестойкий в условиях опыта<sup>26</sup>. Возможно, во всех рассмотренных случаях диспропорционирования гидридное перемещение протекает внутримолекулярно в промежуточно образующемся эфире<sup>22</sup>.

При превращении бензгидрильного эфира в дейтерохлорной кислоте в бензофенон и дифенилметан, дейтерий не входит в молекулу дифенилметана. Этот факт был истолкован как указание на то, что гидридное перемещение протекает внутри молекул эфира<sup>27</sup>. Однако, если эфир гидролизуется и гидрид-ион переходит от молекулы спирта к катиону, то образующийся при этом дифенилметан также не должен содержать дейтерия.

В некоторых реакциях пинаколиновой перегруппировки в алифатическом ряду также происходит гидридное перемещение. Превращение 1-метил-1,6-циклодекандиола в 6-метилциклодеканон<sup>24</sup> (уравнение 9), возможно, является также гидридным перемещением. Это наводит на мысль о том, что и в алифатических спиртах возможны внутримолекулярные гидридные перемещения.



~~Бартлетт и Мак-Коллум<sup>22</sup> показали, почему реакции гидридного перемещения (и соответствующий ему катион) отрывают гидрид-ион от алифатических спиртов. При этом трифенилметильный катион количественно переходит в трифенилметан, а алифатические спирты в соответствующие карбонильные соединения. Эта реакция проведена с этанолом, пропанолом-1, 2-метилпропанолом-1, пропанолом-2, бутанолом-2, 3-метилбутанолом-2 и 3,3-диметилбутанолом-2. Реакция идет также с диэтиловым<sup>28</sup> и диизопропиловым эфирами. Метанол и диоксан не вступают в эту реакцию<sup>22</sup>. Общая схема этих реакций дана уравнением (10).~~



Бартлетт и Мак-Коллум<sup>22</sup> показывали, почему реакции гидридного перемещения не были обнаружены раньше. Дело в том, что эти реакции идут с заметной скоростью только при определенных концентрациях серной кислоты. Если концентрация кислоты слишком высокая, то спирт, присоединяя протон, превращается в нереакционноспособный протонизированный спирт, если концентрация серной кислоты слишком низкая, то трифенилметильный катион не образуется в достаточной концентрации. Границы концентрации кислоты, приводящей к гидридному перемещению, очень узки.

Сложные эфиры обладают значительно меньшей способностью отщеплять гидрид-ионы по сравнению со спиртами. Они менее основны и в условиях, когда спирты протонизированы, у сложных эфиров преобладает непротонизированная форма, поэтому, в частности, 2-пропионбензоат обесцвечивает трифенилметильный катион в 55%-ной серной кислоте быстрее, чем пропанол-2<sup>12</sup>. Другой метод, благоприятно влия-

ющий на скорость гидридных перемещений, основан на использовании полифосфорной кислоты<sup>12</sup>. Низкая активность ее водных растворов способствует образованию арилметильных катионов, однако, без одновременного протонизирования спиртов, простых и сложных эфиров. Очевидно это обстоятельство должно увеличивать скорость гидридных перемещений. Действительно, в полифосфорной кислоте дифенилметильный катион отрывает гидрид-ион от 2-пропилбензоата. В растворе серной кислоты реакция не идет<sup>12</sup>.

4,4',4''-Триметокситрифенилметильный катион также отрывает гидрид-ион от пропанола-2. Этот катион более стабилен, чем трифенилметильный и поэтому не является неожиданностью, что он отрывает гидрид-ион от пропанола-2 со скоростью  $10^{-3}$ ,<sup>22, 24</sup>. Относительные скорости для ряда триарилметильных катионов могут быть предсказаны из

уравнения Гаммета  $\lg \frac{k}{k_0} = \sigma\rho$  при использовании значений сигмы со звездочкой ( $\sigma^*$ )<sup>29</sup>.

Бис-(4-метоксифенил) хлорметан реагирует с этанолом, образуя ацетальдегид и диарилметан<sup>30</sup>. Некоторые сложные эфиры с трифенилметильным радикалом при пиролизе образуют трифенилметан<sup>31</sup>; он может отдавать гидрид-ион и превращаться в трифенилметильный катион, хотя возможно также, что эта реакция идет через промежуточное образование свободного радикала. Спирты могут отдавать гидрид-ион карбонильным соединениям. Так 4,4'-диметоксибензгидрол с ацетоном в 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образует 4,4'-диметоксибензофенон и пропанол-2<sup>22</sup>. В 45%-ной серной кислоте 4,4'-диметоксибензгидрол в виде соответствующего катиона отрывает гидрид-ион от пропанола-2 с образованием ацетона и диарилметана<sup>22</sup>. Таким образом, система изопропиловый спирт — ацетон может или восстанавливать, или окислять диметоксибензгидрол, что определяется концентрацией кислоты и относительными концентрациями изопропилового спирта и ацетона<sup>22</sup>.

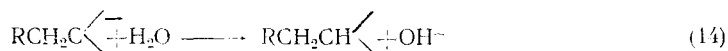
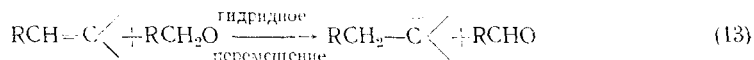
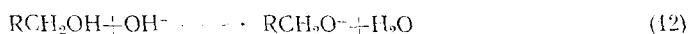
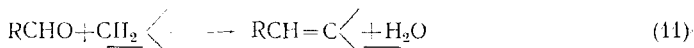
Бензальдегид восстанавливается различными алифатическими спиртами в бензиловый спирт в девятимолярной серной кислоте и в бензилхлорид в концентрированной соляной кислоте<sup>32</sup>.

Реакция восстановления Меервейна — Пондорфа и реакция окисления Оппенауера также являются реакциями гидридного перемещения<sup>33</sup>. На это указывает то, что перемещающийся водород не вступает в реакцию обмена с подвижными водородами растворителя<sup>34, 35</sup>. Мы не будем здесь останавливаться на многочисленных работах, посвященных реакции Меервейна — Пондорфа, отметим только модификацию этой реакции. При кипячении ацетона с триэтаноломином образуется изопропиловый спирт<sup>36</sup>. При этом триэтанолмин служит и катализатором и донором гидрид-ионов. Алкоголяты алюминия способны промотировать эти реакции потому, что они активируют как донор, так и акцептор гидрид-ионов. При взаимодействии секстета электронов с карбонильным кислородом, образуется ион карбония с положительным зарядом у карбонильного углерода. В то же время в алкоголятах алюминия увеличен отрицательный заряд на кислороде спирта по сравнению со свободным спиртом, что облегчает отрыв гидрид-иона.

Рацемизация  $\alpha$ -метилбензилового спирта и 3-метилбутанола-1 при каталитическом действии оснований, так же как превращение  $\alpha$ -фенхола в  $\beta$ -фенхол, вероятно, идет через реакцию гидридного перемещения, благодаря которой спирт превращается в карбонильное соединение, а кетон, необходимый в качестве катализатора, — в спирт<sup>33</sup>.

К рассмотренным реакциям рацемизации очень близки реакции алкилирования активной метиленовой группы спиртами под действием основания. Схемы (11—14), включающие гидридное перемещение, очень правдоподобны, но не могут считаться полностью доказанными.

В схемах подчеркнуты формулы исходных веществ и продуктов реакции.  $\text{RCHO}$  является катализатором, т. к. согласно уравнению (11) альдегид вступает в реакцию, а по уравнению (13) — вновь образуется.



Эта схема может быть применена для объяснения образования 9-бензилфлуоренов из бензильного спирта и замещенных флуоренов<sup>37</sup> и 9-алкилфлуоренов из алифатических спиртов и флуорена<sup>38</sup>. Самоалкилирование спиртов, как например, превращение бутанола-1 в 2-этилгексанол-1<sup>39</sup> при этом не происходит.

Алкилированию малоновой кислоты при помощи ксантенола-9 с образованием ксантилуксусной кислоты<sup>40</sup> можно было бы дать аналогичное объяснение, однако, образование  $\beta,\beta,\beta$ -трифенилпропионовой кислоты из малоновой кислоты и трифенилметанола<sup>41</sup> показывает, что эти реакции не идут путем конденсации карбонила с активной метиленовой группой, а проходят, по-видимому, путем алкилирования енольной формы малоновой кислоты трифенилметильным катионом с последующим декарбоксилированием.

Вероятно ксантилуксусная кислота также образуется декарбоксилированием ксантилмалоновой.

Алкилирование аминов бензильным спиртом, приводящее к образованию бензиламинов<sup>42</sup>, можно рассматривать протекающим через ряд реакций, аналогичных реакциям (11—14).

Перемещение гидрид-иона от алифатических спиртов к кетонам может катализироваться минеральными кислотами так же, как алкоголями алюминия, т. к. в принципе протонизированный кетон способен отрывать гидрид-ион от спирта. Исследование, проведенное при наиболее благоприятных условиях (при такой кислотности, когда концентрации протонизированного кетона и свободного спирта одновременно достигают наибольших значений), показало, что протекает гидридный переход.

Если к раствору изопропилового спирта в 60%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  прибавить бутанол-2 или циклогексанол, то образуется ацетон с выходом 5% и 28% соответственно (ацетон выделяли в виде динитрофенилгидразона). Если не прибавлять кетона, то в этих условиях ацетон не образуется<sup>12</sup>. Скорость превращения изопропилового спирта в ацетон резко уменьшается, если концентрация кислоты выше или ниже 50%, что частично объясняет, почему эта реакция не была замечена ранее.

Реакция Соммеле уже рассматривалась, как реакция гидридного перемещения в некоторых обзорах<sup>43</sup>.

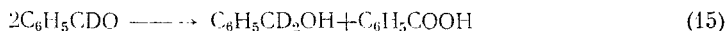
Восстановление ионов диазония спиртами или  $\text{H}_3\text{PO}_2$  также осуществляется перенесением гидрид-иона, как это видно из данных по восстановлению спиртом или  $\text{H}_3\text{PO}_2$  в окиси дейтерия. Образующийся в результате реакции ароматический углеводород не содержит дейтерия<sup>44, 45</sup>. Дальнейшее подтверждение этого вывода в том, что вместо спиртов могут быть применены эфиры. Однако возможно, что реакции восстановления могут протекать и по другому механизму (свободно-радикальному), т. к. катализаторами этих реакций являются ионы железа, перманганата, меди<sup>46</sup> и биохромат-ион<sup>47</sup>, что трудно объяснить с позиций гидридного перемещения. Восстановление диазониновых соеди-



нений формальдегидом в окиси дейтерия приводит к частичному внедрению дейтерия; по-видимому, реакция<sup>44, 48</sup> проходит каким-то иным путем.

#### IV. АЛЬДЕГИДЫ КАК ДОНОРЫ ГИДРИД-ИОНОВ

Реакции этого типа до сих пор не наблюдались в кислых растворах, напротив, в щелочных средах они известны уже многие годы (реакция Канницаро). Реакция Канницаро включает гидридное перемещение, как это видно из уравнения (15)<sup>49, 50</sup>. Вопрос о том, происходит ли это перемещение внутри- или межмолекулярно — заслуживает особого обсуждения.



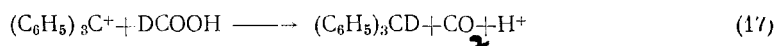
К этой реакции очень близка реакция Тищенко (уравнение (16)), часто применяемая для синтетических целей<sup>51-54</sup>:



#### V. МУРАВЬИНАЯ КИСЛОТА КАК ДОНОР ГИДРИД-ИОНОВ

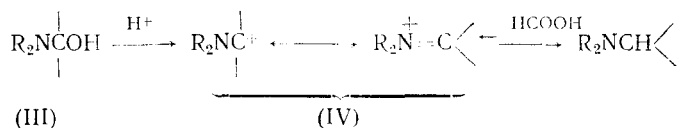
Муравьиная кислота и некоторые из ее производных являются хорошими донорами гидрид-ионов в реакциях гидридного перемещения. Трифенилметильный катион<sup>55</sup> и другие триарилметильные катионы<sup>56</sup> количественно восстанавливаются муравьиной кислотой до триарилметанов.

Результаты опыта с дейтерием видны из уравнения (17). Они хорошо объясняются гидридным перемещением<sup>57</sup>.



Возможно, что происходит внутримолекулярное гидридное перемещение в молекуле промежуточно образующегося формиата. При пиролизе формиата алифатических 1,2-диолов образуются олефины<sup>58</sup>, вследствие этого реакция может рассматриваться как гидридное перемещение. Вызывает удивление, что до сих пор нет сообщений о восстановлении простых алифатических катионов муравьиной кислотой.

В настоящее время считают, что восстановительное алкилирование аминов альдегидами и кетонами в присутствии муравьиной кислоты включает в себя гидридное перемещение<sup>59, 60</sup>. Продукт конденсации амина и карбонильного соединения (III) может в кислой среде отщеплять гидроксил с образованием иона карбония (IV), который отрывает гидрид-ион от муравьиной кислоты.



Алкилирование аминов может проходить различными путями. Простейшее карбонильное соединение — формальдегид метилирует амины. Известны примеры этой реакции, когда она идет без прибавления муравьиной кислоты<sup>61</sup>. При этом первоначально донором гидрид-ионов является сам формальдегид, однако, образующаяся в этом процессе муравьиная кислота также принимает участие в передаче гидрид-ионов; это видно из того, что одним из конечных продуктов является  $\text{CO}_2$ .

Некоторые другие альдегиды (но не кетоны) в принципе тоже могут являться донорами гидрид-ионов, однако, характерных примеров алкилирования аминов не имеется. Хотя реакция метилирования аминов, приведенная выше, давно известна<sup>62</sup>, за последние десять лет в этой области появились только две работы<sup>63, 64</sup>.

Применение аммиака — самого простого амина — является особым случаем. Эта реакция известна как реакция Лейкарта. Она часто применяется для превращения кетонов в амины<sup>59, 60, 62, 65, 66</sup>. Имеется сообщение о том, что в качестве катализатора реакции был применен никель<sup>67</sup>, однако в этом случае были другие условия реакции.

Муравьиная кислота способна превращать бензальдегид в бензиловый спирт и толуол<sup>68</sup>, однако особые условия, в которых велась эта реакция (200° и медь в качестве катализатора) не позволяют сделать вывода о ее природе.

## VI. БИОЛОГИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Наибольшее число работ по реакциям гидридного перемещения в биологических системах посвящено изучению восстановительно-окислительных процессов, включающих дифосфопиридиннуклеотид (ДФН)<sup>69, 70</sup>. При окислении  $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$  дифосфопиридиннуклеотидом в присутствии дрожжей один атом дейтерия присоединяется к ДФН. При обратной реакции ДФН, содержащий дейтерий, отдает его ацетальдегиду, но не вступает в реакцию водородного обмена с растворителем. При дальнейшем исследовании этой реакции<sup>71, 72</sup> было показано, что дейтерий переходит в положение 4 пиридинового кольца ДФН.

Взаимное превращение  $\alpha$ -оксокислот и  $\alpha$ -аминокислот возможно в том случае, если имин, полученный из карбонильной группы оксокислоты, отрывает гидрид-ион от  $\alpha$ -атома углерода аминокислоты. Однако при реакции между  $\alpha$ -D-аланином и  $\alpha$ -оксиглутаровой кислотой, идущей под действием энзимов, образуется глутаминовая кислота, не содержащая дейтерия<sup>73</sup>. Это может быть объяснено либо тем, что  $\alpha$ -аминокислоты вступают в реакцию водородного обмена с растворителем, либо тем, что предположение о перемещении гидрид-иона неверно.

Предполагают, что эпимеризация сахаров происходит через гидридное перемещение. Отрыв гидрид-иона от вторичноспиртовой группы должен привести к образованию кето-группы. Стереоспецифическое присоединение гидрид-иона к карбонильной группе должно привести снова к образованию спирта, но возможно с эпимеризацией. Однако пока что еще нет экспериментальных подтверждений этого.

• При энзиматическом превращении глюкозы во фруктозу не образуется связь углерод — дейтерий, если реакцию проводить в окиси дейтерия. Это указывает на то, что происходит внутримолекулярное гидридное перемещение<sup>74</sup>. Напротив того, при превращении тетраметилглюкозы в тетраметилманнозу и 6-фосфата фруктозы в 6-фосфат глюкозы, образуются связи углерод — дейтерий<sup>74</sup>.

## VII. РОДСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Реакции гидридного перемещения обладают интересной особенностью, которая заключается в том, что атомы углерода с секстетом электронов могут присоединять к себе атомы водорода с очень большой скоростью, в то время как эти атомы водорода не поддаются атаке протонов растворителя даже в сильно кислых средах.

В реакцию гидридного перемещения могут вступать также соединения, в которых водород связан не с углеродом, а с другим элементом. Однако таких случаев значительно меньше. Хотя эти реакции и не должны входить в данный обзор, мы сошлемся на них для того, чтобы показать распространенность гидридных переходов.

Силаны могут являться лучшими донорами гидрид-ионов, чем алканы, т. к. кремний более электроположителен, чем углерод. Так, силаны в сильных кислотах выделяют водород. Реакция различных алкилхлоридов

ридов с триэтилсианом в присутствии хлористого алюминия ведет к образованию алканов. Эта реакция показывает, что гидрид-ион с большей легкостью переходит от кремния к углероду, чем участвует в образовании водорода<sup>75</sup>.

При рассмотрении периодической таблицы можно предположить, что аналогичные реакции будут открыты для водорода, связанного с бором и с фосфором в его низших валентных состояниях.

Примером последнего могут служить реакции восстановления  $H_3PO_2$ <sup>44</sup>.

Гидриды металлов — литийалюминийгидрид, гидрид натрия и кальция, — являются настолько сильными донорами гидрид-ионов, что вступают в реакцию со всеми атомами водорода, обладающими протонной подвижностью с образованием газообразного водорода. Поэтому переход гидрид-ионов от гидридов металла к углероду можно ожидать только в апротонных растворителях.

Имеются указания, что молекулярный водород также может быть донором гидрид-ионов, т. к. пропилен в присутствии хлористого алюминия взаимодействует с газообразным водородом с образованием пропана<sup>76</sup>. Молекулярный водород способен также ингибировать расщепление алканов в присутствии хлористого алюминия<sup>1, 76-79</sup>. Обычно считают, что при этом молекулярный водород отдает гидрид-ионы промежуточного образующимся алкильным катионам. При этом уменьшается их концентрация и продолжительность жизни; это ингибирует расщепление и другие реакции алкильных катионов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. B. T. Brooks, S. S. Kurtz, C. E. Boord, L. Schmerling, *The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons*, t. 3, pp. 38, 44, 54. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1955.
2. J. W. Otvos, D. P. Stevenson, C. D. Wagner, O. Beeck, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5741 (1951); **74**, 3269 (1952); *J. Chem. Phys.*, **17**, 419 (1949).
3. P. D. Bartlett, F. E. Condon, A. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1531 (1944).
4. W. E. Doering, Неопубликованные данные.
5. N. C. Deno, H. E. Berkheimer, W. L. Evans, H. J. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2344 (1959).
6. S. P. Malchick, R. B. Hannan, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2119 (1959).
7. H. Pines, J. T. Arrigo, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1369 (1958).
8. V. N. Ipatieff, H. Pines, R. C. Olberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2123 (1948).
9. H. Pines, D. R. Strehlau, V. N. Ipatieff, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3534 (1949); **72**, 1563, 5521 (1950).
10. H. Pines, A. Weizmann, V. N. Ipatieff, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3859 (1948).
11. L. Schmerling, J. P. Luvisi, R. W. Welch, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2718 (1959).
12. N. C. Deno, H. J. Peterson, G. S. Saines, M. Spangler, Неопубликованные данные.
13. H. J. Dauben, мл. F. A. Gadecki, K. M. Harmon, D. L. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4557 (1957).
14. H. J. Dauben, мл., L. R. Honnen, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5570 (1958).
15. H. E. Ungnade, E. W. Crandall, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3009 (1949).
16. С. П. Лагереv, *ЖОХ*, **6**, 1766 (1936).
17. H. S. Mosher, E. La Combe, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3994, 4991, (1950).
18. W. S. Percival, R. B. Wagner, N. C. Cook, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3731 (1953).
19. G. E. Dunn, J. Warkentin, *Can. J. Chem.*, **34**, 75 (1956).
20. E. A. Braude, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 3544.
21. G. Baddeley, E. Wrench, там же, **1959**, 1324.
22. P. D. Bartlett, J. D. McCollum, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1441 (1956).
23. H. Burton, G. W. Cheeseman, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 986.
24. V. Franzen, *Chem.—Ztg.*, **81**, 205 (1957).
25. A. Schönberg, A. Mustafa, *J. Chem. Soc.*, **1944**, 305.
26. N. C. Deno, P. T. Groves, G. S. Saines, *J. Am. Chem. Soc.*, в печать.
27. G. Baddeley, J. G. Nield, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 4684.
28. Синтезы органических препаратов, ИЛ, 1949, т. I, стр. 423.
29. N. C. Deno, W. L. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5804 (1957).
30. M. P. Balfe, H. Kenton, E. M. Thain, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 790.

31. C. D. Hurd, C. O. Mack, E. M. Filachione, J. C. Sowden, J. Am. Chem. Soc., **59**, 1952 (1937).
32. F. R. Duke, Anal. Chem., **19**, 661 (1947).
33. W. E. Doering, T. C. Aschner, J. Am. Chem. Soc., **71**, 838 (1949).
34. А. Ф. Рекашева, Г. П. Миклухин, ДАН **18**, 283 (1951).
35. E. D. Williams, K. A. Krieger, A. R. Day, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2404 (1953).
36. M. Meltsner, C. Wohlberg, M. J. Kleiner, там же, **57**, 2554 (1935).
37. Y. Sprinzak, Bull. Research Council Israel, **3**, No 1/2, 104 (1953); C. A., **49**, 1665 (1955).
38. K. L. Schoen, E. I. Becker, J. Am. Chem. Soc., **77**, 6030 (1955).
39. E. E. Pratt, D. G. Kubler, там же, **76**, 52 (1954).
40. K. Ziegler, Lieb. Ann., **434**, 60 (1923).
41. L. Hellerman, J. Am. Chem. Soc., **49**, 1737 (1927).
42. Y. Sprinzak, там же, **78**, 3207 (1956).
43. С. Дж. Анжнал, Органические реакции, ИЛ, 1956, т. 8, стр. 263.
44. А. Ф. Рекашева, Г. П. Миклухин, ЖОХ, **24**, 96 106 (1954).
45. C. E. Waring, J. R. Abrams, J. Am. Chem. Soc., **63**, 2757 (1941).
46. G. Pizarro, Bol. soc. quim. Peru, **18**, 197 (1952); C. A., **49**, 5344 (1955).
47. Е. П. Фокин, ДАН, **105**, 1266 (1955).
48. Г. П. Миклухин, А. Ф. Рекашева, ДАН, **93**, 491 (1953).
49. H. Fredenhagen, K. F. Bonhoeffer, Ztschr. physik. Chem., **A181**, 379 (1938).
50. C. R. Hauser, P. J. Hamrick, A. T. Stewart, J. Org. Chem. **21**, 260 (1956).
51. G. Darzens, M. Meyer, C. r., **236**, 1496 (1953).
52. M. Hausermann, Helv. Chim. Acta, **34**, 2172 (1951).
53. O. Lin, A. R. Day, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5133 (1952).
54. F. J. Villani, F. F. Nord, там же, **69**, 2605 (1947).
55. S. T. Boden, T. F. Watkins, J. Chem. Soc., **1940**, 1333.
56. C. N. Wolf, R. L. Shriner, J. Org. Chem., **15**, 367 (1950).
57. R. Stewart, Can. J. Chem., **1957**, 766.
58. C. D. Hurd, The Pyrolysis of Carbon Compounds, стр. 526. The Chemical Catalog Company, Inc., New York, 1929.
59. C. B. Pollard, D. C. Young МЛ., J. Org. Chem., **16**, 661 (1951).
60. А. И. Титов, А. Н. Барышникова, ЖОХ, **23**, 290 (1953).
61. Синтезы органических препаратов, ИЛ, 1949, т. 1, стр. 401, 404.
62. R. B. Wagner, H. D. Zook, Synthetic Organic Chemistry, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1952, стр. 664.
63. Б. М. Богословский, ЖОХ, **24**, 922 (1954).
64. Richards Chemical Works; Англ. пат. 581427; C. A., **41**, 2429 (1947).
65. P. L. De Benneville, Ам. пат. 2578787; C. A., **46**, 9578 (1952).
66. I. A. Kate, I. C. Kogon, Rec. trav. Chim., Pays Bas, **71**, 309 (1952).
67. А. Н. Кост, И. И. Грандберг, ЖОХ, **25**, 1432 (1955); ЖОХ, **25**, 1377 (1955).
68. R. R. Davies, N. N. Hodgson, J. Chem. Soc., **1943**, 281.
69. H. F. Fisher, P. Ofner, E. E. Conn, B. Vennesland, F. H. Westheimer, J. Biol. Chem., **202**, 687 (1953).
70. F. H. Westheimer, H. F. Fisher, E. E. Conn, B. Vennesland, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2403 (1951).
71. M. E. Pullmann, A. San Pietro, S. P. Colowick, J. Biol. Chem., **206**, 129 (1954).
72. A. San Pietro, N. O. Karlan, S. P. Colowick, там же, **212**, 941 (1955).
73. А. С. Коникова, М. Г. Крицман, Р. В. Гнейс, Биохимия, **7**, 86 (1942).
74. H. Fredenhagen, K. F. Bonhoeffer, Ztschr. phys. Chem., **A181**, 392 (1938).
75. F. C. Whitmore, E. W. Pietrusza, L. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2108 (1947).
76. H. Koch, W. Giliert, Brennstoff-Chem., **30**, 413 (1949); C. A., **44**, 2738 (1950).
77. A. Clark, J. S. Cromeans, Ам. пат. 2742519; C. A., **50**, 16097 (1956).
78. V. N. Ipatieff, L. Schmerling, Ind. Eng. Chem., **40**, 2354 (1948).
79. A. Schneider, W. K. Conn, Ам. пат. 2739993; C. A., **50**, 16848 (1956).