

УДК 547.31

## ИОННОЕ ГИДРИРОВАНИЕ

*Д. Н. Курсанов и З. Н. Парнес*

Рассмотрены работы по ионному гидрированию двойной связи, заключающемуся в последовательном присоединении протона и гидрид-иона. Применение трифтормускусной кислоты в качестве донора протона и триэтилсилина в качестве донора гидрид-иона позволило провести гидрированиеmonoолефинов, диенов, циклопропановых углеводородов, насыщенных и ненасыщенных кетонов, альдегидов, хинонов, анилов. В каждом классе соединений при ионном гидрировании указанной гидрирующей парой наблюдается избирательность. Реакция распространена на ординарные связи в случае дисульфидов и простых эфиров — ионный гидрогенолиз. Рассмотрены представления о механизме реакции ионного гидрирования.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1783
II. Ионное гидрирование углеводородов . . . . .	1785
III. Ионное гидрирование карбонильной группы . . . . .	1790
IV. Ионное гидрирование C=N-связи . . . . .	1793
V. Ионный гидрогенолиз . . . . .	1793
VII. Механизм ионного гидрирования . . . . .	1795

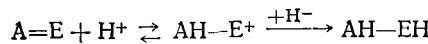
## I. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к реакциям гидрирования непредельных органических соединений возник еще на ранней стадии развития органической химии. Крупнейшим событием в этой области было открытие гидрирования на гетерогенных катализаторах. Это открытие обусловило возникновение новых разделов органической и физической химии и вместе с тем получило важное промышленное применение.

Изучение реакций гидрирования продолжает интенсивно развиваться и в наше время. Причина этого состоит в том, что гидрирование имеет большой практический и теоретический интерес. Каждый из предложенных методов гидрирования наряду с его достоинствами имеет также и существенные ограничения. В частности, методы гидрирования часто не обладают желаемой избирательностью.

В настоящее время всесторонне изучаются реакции гидрирования в гомогенных условиях при действии комплексных металлоорганических катализаторов. Широко вошло в практику гидрирование комплексными гидридами металлов.

Среди способов гидрирования особое место занимают реакции, протекающие через стадии последовательного присоединения протона и гидрид-иона к гидрируемому веществу:



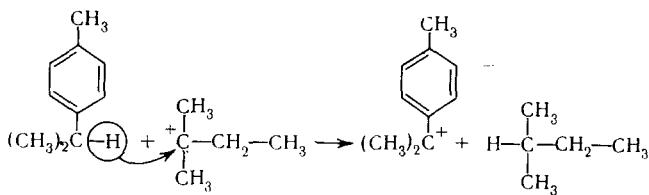
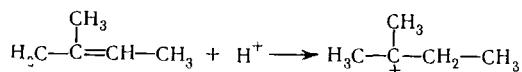
Приведенный путь реакции ионного гидрирования не является единственным возможным. Можно представить себе и другую последовательность стадий: присоединение гидрид-иона — первая стадия, присоединение

нение протона к образовавшемуся карбаниону — вторая стадия. Возможны также реакции ионного гидрирования, включающие стадии переноса двух электронов и двух протонов. Однако в обзоре мы ограничимся рассмотрением реакций ионного гидрирования, протекающих исключительно по первому пути, причем для краткости будем называть их реакциями ионного гидрирования.

При изучении алкилирования и полимеризации олефинов<sup>1-3</sup> ряд исследователей наблюдали ионное гидрирование как побочную реакцию. Наметкин и Абакумовская<sup>4</sup> еще в 1932 г. наблюдали, вероятно, реакцию ионного гидрирования при действии серной кислоты на циклогексен. Из продуктов реакции они выделили гидрированный димер, который получился, очевидно, при взаимодействии образовавшегося при протонировании циклогексена иона карбония с другой молекулой циклогексена, являющейся донором гидрид-иона.

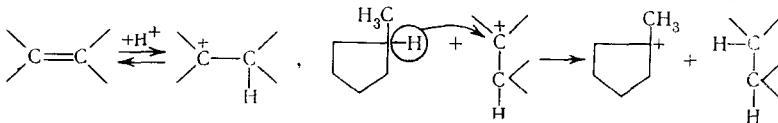
Ипатьев и Пинес<sup>5-7</sup> при попытке провести алкилирование алкилбензолов олефинами в среде серной или фтористоводородной кислот по получили с хорошим выходом парафины (схема 1).

Схема 1

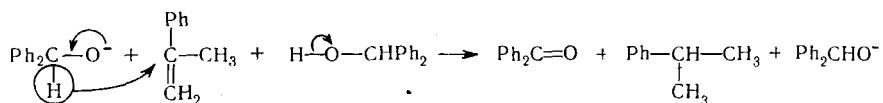


В рассмотренных случаях и в работе Хаафа и Коха<sup>8</sup> (схема 2) донорами протонов были серная или фтористоводородная кислоты, а в качестве донора гидрид-ионов — парафины или алкилбензолы.

**Схема 2**



Витт и Мартинкова<sup>9</sup> осуществили реакцию, близкую к ионному гидрированию, проведя восстановление активированной двойной связи метилстирола бензидролом и его алкоголятом.



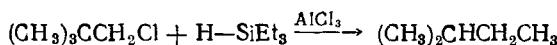
В отличие от рассмотренных ранее реакций, в которых промежуточное образование ионов карбония показано или весьма вероятно, в этой реакции трудно предположить образование иона карбония. По-видимому, в последнем случае гидрирование протекает по другому механизму.

При проведении реакций ионного гидрирования необходимо, чтобы донор протонов был достаточно активен для образования иона карбо-

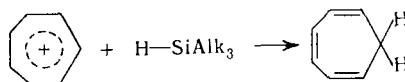
ния, однако его активность должна быть ограничена, так как он не должен реагировать с донором гидрид-иона, образуя молекулярный водород. Кроме того, ион карбония должен обладать известной стабильностью, чтобы время его жизни было достаточным для реакции с донором гидрид-иона. Вместе с тем увеличение стабильности иона карбония уменьшает скорость его взаимодействия и с гидридным донором, поэтому для проведения реакции может потребоваться более активный источник гидрид-иона. В результате реакции ионного гидрирования будет образовываться только один продукт в том случае, если скорость взаимодействия иона карбония с донором гидрид-иона будет больше, чем скорости изомеризации и полимеризации иона карбония.

Из сказанного следует, что подбор гидрирующей пары реагентов имеет решающее значение.

Курсанов и Парнес с сотр. предложили в качестве гидрирующей пары трифторуксусную кислоту и триалкилсилан. Эти соединения практически не реагируют между собой. Трифторуксусная кислота является сильной кислотой ( $H_0 = -3,2$ ), имеющей высокие ионизирующие и сольватирующие свойства<sup>10</sup>. Способность алкил- и арилсиланов отщеплять гидрид-ион в настоящее время доказана. Гидридная подвижность водорода в силане была ясна уже из работы Уитмора, Питрусца и Соммера<sup>11</sup>, которые нашли, что неопентилхлорид взаимодействует с триэтилсиланом в присутствии хлористого алюминия, превращаясь в изопентан:



В более поздней работе было показано, что триалкилсилан реагирует с ионом тропилия, превращая его в циклогептатриен<sup>12</sup>:



Кери и Уэст<sup>13</sup> изучали реакцию обмена водорода на галоид в системе силан — трифенилгалоидметан и показали, что реакция идет в таких полярных растворителях, в которых происходит диссоциация связи C—Hal (нитрометан, нитробензол, дихлорэтан) и не идет в неполярных растворителях, в которых не наблюдается диссоциация. Дифенилгалоидметан и трет.-бутилхлорид не реагируют с силаном. Однако при добавлении в реакционную смесь трехбромистого бора реакция проходит, что соответствует данным о диссоциации трет.-бутилхлорида в присутствии  $BBr_3$ <sup>14</sup>.

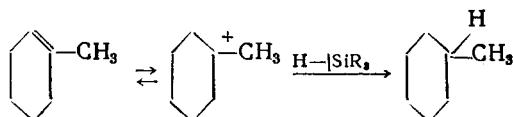
Курсанов, Сеткина и Новиков<sup>15</sup> установили, что фенилсиланы способны вступать в реакцию ионного обмена водорода с алюмодейтеридом лития. Так как алюмогидрид лития является сильным донором гидридиона, то реакция водородного обмена свидетельствует о гидридной подвижности водорода в силанах.

## II. ИОНОННОЕ ГИДРИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

### 1. Олефины

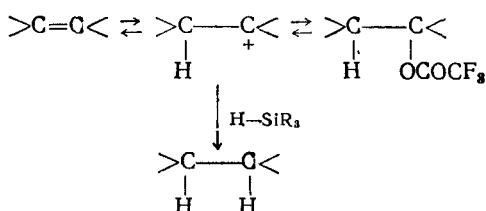
a. *Моноолефины*. Исследования<sup>16, 17</sup> показали, что при молярном соотношении компонентов олефин : триэтилсилан : трифторуксусная кислота = 1 : 1 : 2 при 20—50° происходит избирательное гидрирование тех олефинов, у которых при этиленовом углероде имеется разветвление:

(таких, как метилциклогексен, метилцикlopентен, 2-метилбутилен-2,2-метилпентен-1 и т. д.) с образованием насыщенных углеводородов с выходом 80%.



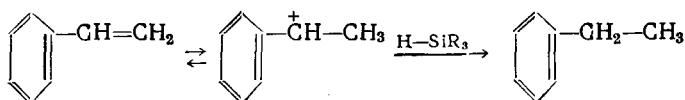
Неразветвленные олефины и циклоолефины, а также олефины, не имеющие разветвления у этиленового углерода, не гидрируются.

Для объяснения этой реакции была предложена схема, из которой следует, что в реакцию ионного гидрирования вступают такие олефины, которые в результате протонирования или диссоциации соответствующего трифторацетата способны образовать достаточно стабильный ион карбония:



При изучении реакций изотопного обмена водорода Сеткина и Курсаков<sup>18-21</sup> показали, что трифторацетаты вторичных спиртов, в отличие от трифторацетатов третичных спиртов, в среде трифторуксусной кислоты не образуют ионов карбония. В полном соответствии с этим было найдено, что в условиях ионного гидрирования трифторацетат третичного спирта реагирует с силаном в трифторуксусной кислоте при молярном соотношении компонентов 1:1:1 с образованием насыщенного углеводорода<sup>16</sup>. Трифторацетат вторичного спирта в этих условиях с силаном не реагирует.

В формальном противоречии с приведенной схемой находится тот факт, что стирол, не имеющий разветвления у этиленового атома углерода, гидрируется с образованием этилбензола. Однако такое поведение стирола обусловлено, видимо, тем, что при его протонировании образуется ион карбония, стабилизированный сопряжением с бензольным кольцом\*.

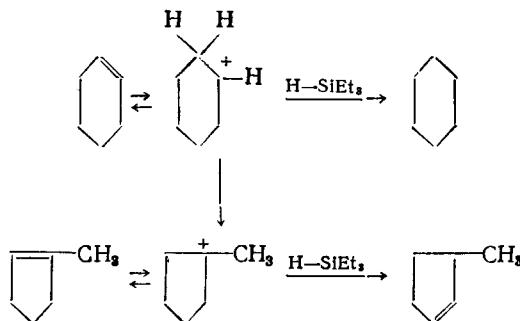


Аналогичным образом, ведут себя инден<sup>\*\*</sup> и винилциклогептан<sup>22</sup>, которые при протонировании тоже дают ионы карбония, стабилизированные бензольным кольцом (в случае индена) или циклопропановым кольцом (в случае винилциклогептана). Другим подтверждением схемы является то, что при увеличении кислотности (увеличение относительных количеств трифтормукусной кислоты) или при проведении реакции в более жестких условиях (нагревание в запаянных ампулах при 140°) неразветвленные олефины и циклоолефины медленно вступают в

\* Необходимо отметить, что в случае стирола выход этилбензола мал ( $\sim 30\%$ ), вероятно, из-за конкурирующей реакции полимеризации.

\*\* Инден в условиях реакции полимеризуется, так что выход индена мал.

реакцию ионного гидрирования. Однако в этих условиях наряду с продуктами гидрирования образуются продукты изомеризации и выход насыщенных углеводородов очень мал.



На примере 1-алкилциклогексена было показано<sup>23</sup>, что выход и скорость реакции ионного гидрирования не зависят от числа атомов в алкильном радикале.

Участие неразветвленных олефинов и циклоолефинов в ионном гидрировании при повышении кислотности среды хорошо согласуется с данными Сеткиной, Курсанова и сотр.<sup>21</sup>, которые показали, что образование иона карбония из трифторацетатов зависит от кислотности среды.

**6. Диены.** Для изучения поведения диенов в условиях ионного гидрирования, в которых только одна из этиленовых связей способна при протонировании давать третичный ион карбония, были исследованы<sup>23</sup> различные алкенилциклогексены-1: пропенилциклогексен-1 (I), аллилциклогексен-1 (II) и  $\gamma$ -бутенилциклогексен-1 (III). Оказалось, что пропенилциклогексен, имеющий сопряженные двойные связи, гидрируется полностью с образованием пропилциклогексана (IV):



В  $\gamma$ -бутенилциклогексене (III), в котором кратные связи разделены двумя атомами углерода, гидрируется только разветвленная этиленовая связь и образуется  $\gamma$ -бутенилциклогексан (V).

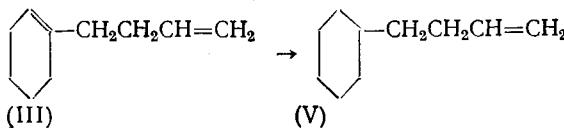
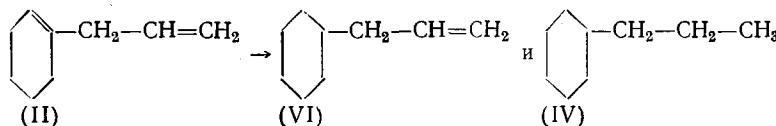


ТАБЛИЦА I

## Ионное гидрирование диенов (10 час. 50°)

Исходный олефин	Продукты реакции	Выход в % при соотношении олефин:силан:кислота	
		1:1:2	1:2:3
Пропенилциклогексен-1	Пропилциклогексан	35	70
Аллилциклогексен-1	Аллилциклогексан	28	55
	Пропилциклогексан	7	15
$\gamma$ -Бутенилциклогексен-1	$\gamma$ -Бутенилциклогексан	30	65
Циклогексадиен	Циклогексан	<2	

В случае аллилциклогексена-1 (II), когда кратные связи разделены одним атомом углерода, образуются два продукта гидрирования: аллилциклогексан (VI) и пропилциклогексан (IV) в отношении 4 : 1 (см. табл. 1):



Возможно, что образование пропилциклогексана из аллилциклогексена объясняется частичной изомеризацией последнего в присутствии трифторуксусной кислоты в пропенилциклогексен, который, как было показано, полностью гидрируется с образованием пропилциклогексана.

Сопряженные диены, не имеющие разветвления, в реакцию ионного гидрирования практически не вступают. 1,3-Циклогексадиен в условиях реакции дает циклогексен с выходом менее 2%.

## 2. Ароматические углеводороды

При действии на антрацен трифторуксусной кислоты и триэтилсила-на он переходит в 9,10-дигидроантрацен<sup>24</sup>. В бензольном растворе при соотношении компонентов углеводород : силен : кислота = 1 : 1 : 3,5 при 50° за 10 час. выход дигидроантрацена равен 80%. Бензол и нафталин даже в значительно более жестких условиях в реакцию не вступают.

## 3. Циклопропановые углеводороды

Известно, что циклопропановые углеводороды во многих реакциях ведут себя аналогично олефинам<sup>25</sup>. В частности, при действии кислот циклопропановые углеводороды способны образовывать соли иона карбония. Поэтому можно было ожидать, что они будут вступать в реакцию ионного гидрирования и подчиняться тем же правилам, что и олефины.

Действительно, было показано<sup>22</sup>, что гем-диметилциклопропаны гидрируются с разрывом цикла и образуют предельные углеводороды (выход до 80%). Этилциклопропан не вступает в реакцию ионного гидрирования. Фенилциклопропан гидрируется с образованием *n*-пропилбензола (выход 70%) (см. табл. 2).

Ионное гидрирование циклопропановых углеводородов

Заместители в циклопропане	Полученные углеводороды	Выход, %
1,1,2-Триметил	2,3-Диметилбутан 2-Метилпентан	75 25
Фенил	Пропилбензол	70
Изопропил	2-Метилпентан	40

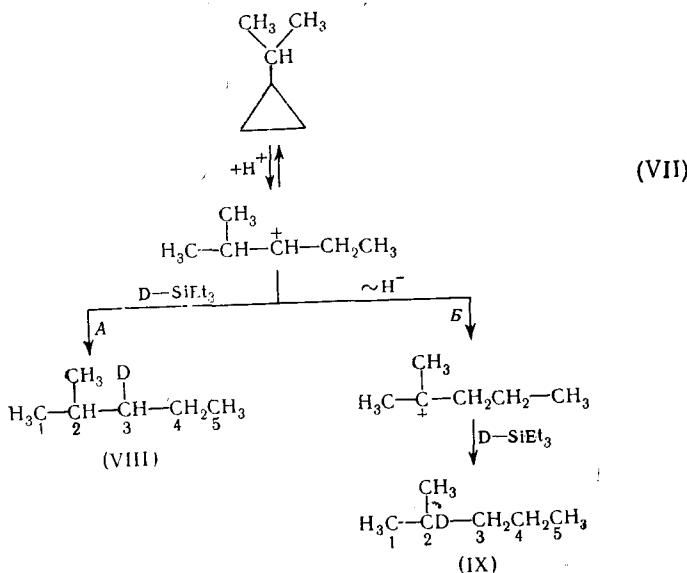
Прежде всего было необходимо установить место разрыва цикла при ионном гидрировании. Оказалось, что преимущественно рвется связь между наиболее и наименее гидрогенизованными атомами углерода, так же как это происходит при действии ацетата ртути и неорганических кислот<sup>26, 27</sup>.

Интересно отметить, что при гетерогенном гидрировании над Pd разрывается связь между двумя наиболее гидрогенизованными атомами углерода<sup>28</sup>, что приводит к образованию углеводородов, изомерных углеводородам, получающимся при ионном гидрировании.

Интересно отметить, что изопропилциклогептан также способен гидрироваться в этих условиях, хотя протонирование непосредственно не может привести к образованию третичного иона карбония.

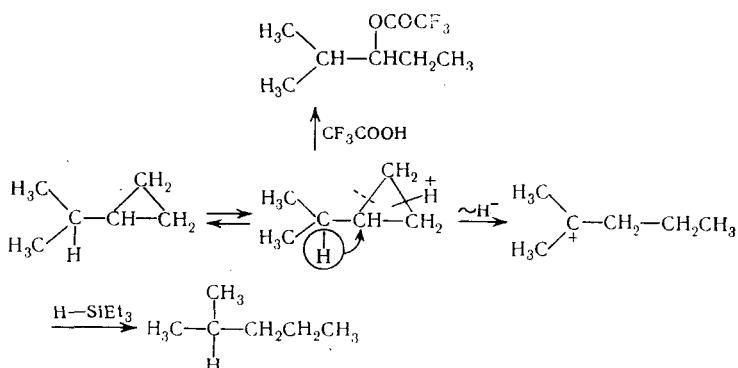
Способность изопропилциклогептана вступать в реакцию ионного гидрирования может быть обусловлена тем, что, в отступление от общего правила, в данном случае образуется вторичный ион карбония, который реагирует с гидридом кремния с образованием парафина. Однако возможен и другой путь реакции, заключающийся в том, что в результате внутримолекулярного гидридного перехода происходит изомеризация и образуется третичный ион карбония, который и реагирует с силаном.

Для решения этого вопроса была изучена<sup>29</sup> реакция изопропилциклогептана (VII) с трифтторуксусной кислотой и дейтеротриэтилсиланом. В том случае, если с силаном реагирует вторичный ион карбония, то образующийся в результате реакции 2-метилпентан должен содержать дейтерий в положении 3 (VIII) (путь A). Если же с силаном реагирует третичный ион карбония, то дейтерий должен находиться в положении 2 (IX) (путь B).



Анализ спектров ПМР однозначно показал, что дейтерий находится в положении 2, что свидетельствует о протекании реакции гидрирования по пути B.

Ионное гидрирование изопропилциклогептана имеет одну особенность. Оно протекает приблизительно на 40%, и выход не увеличивается с увеличением продолжительности опыта<sup>30</sup>. Наряду с 2-метилпентаном в результате реакции образуется трифторацетат вторичного изогексилового спирта  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{H})(\text{OCOCF}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ . Эти данные можно понять, если принять, что при первом акте протонирования циклогептана цикл не рвется, а образуется протонированный циклогептан, возможность возникновения которого в первую стадию широко принята в настоящее время<sup>31-33</sup>. Далее протонированный циклогептан разрывается, в результате чего необратимо образуется трифторацетат вторичного спирта. Частично, синхронно с разрывом цикла, происходит изомеризация, в результате чего образуется третичный ион карбония, который, реагируя с силаном, дает 2-метилпентан.



Сравнение скорости гидрирования 1,1,2-триметилциклогептана и 2-метилпентена-1 показало, что они приблизительно одинаковы<sup>29</sup>.

Интересно сравнить эти данные с данными Петерсона<sup>34</sup>, который нашел, что бутилциклогептан реагирует с трифторуксусной кислотой в 300 раз быстрее, чем гексен-2. На этом основании Петерсон делает вывод, что циклогептанные углеводороды взаимодействуют с трифторуксусной кислотой быстрее, чем соответствующие олефины.

ТАБЛИЦА 3

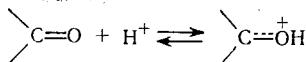
Сравнительные результаты ионного гидрирования несимметричного триметилциклогептана и 2,3-диметилбутена-2

Углеводород	Время, часы			
	1	3	6	12
1,1,2-Триметилциклогептан	27	32	49	65
2,3-Диметилбутен-2	20	38	45	67

считать общим, то полученные нами данные свидетельствуют о том, что в реакции ионного гидрирования циклогептанов протонирование не является определяющей скоростью стадией.

### III. ИОНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ

Карбонильная группа кетонов и альдегидов в кислых средах, как известно, способна протонироваться; в растворах имеет место следующее равновесие:

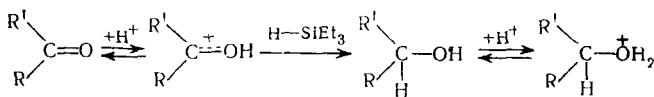


Можно было ожидать, что при добавлении в реакционную смесь донора гидрид-иона произойдет гидридный переход с образованием спирта. Процесс ионного гидрирования карбонильной группы кетонов и альдегидов при действии трифторуксусной кислоты и силана действительно наблюдается. Однако состав продуктов реакции зависит от строения исходных кетонов и альдегидов.

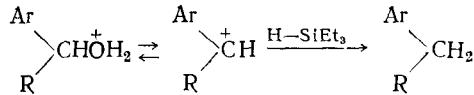
#### 1. Кетоны

Алифатические кетоны<sup>35</sup> (ацетон, метилэтилкетон, циклогексанон, бензилметилкетон) в условиях ионного гидрирования дают смесь спирта и его трифторацетата. Однако кетоны ароматического и жирноароматического рядов (ацетофенон, бензофенон, пентаметилацетофенон, кетон Михлера) подвергаются более глубокому восстановлению, и продуктом реакции является углеводород. Это различие в поведении али-

фатических и ароматических кетонов легко объясняется при рассмотрении общей схемы реакции:



Если  $\text{R}' = \text{Ar}$ , то возможно дальнейшее превращение:



Протонирование образующегося спирта с последующим отщеплением воды может привести к образованию вторичных ионов карбония. Однако в случае ароматических и жирноароматических кетонов ион карбония стабилизирован соседним (или соседними) бензольными кольцами. Такой ион карбония, как известно на основании ионного гидрирования стирола<sup>17</sup>, реагирует с силаном с образованием углеводорода. Аналогично этому гидрирование метилциклогексилкетона приводит к образованию этилциклогексана и транс-пентена, образующегося, как было показано ранее, при попытках ионного гидрирования этилцикло-пропана.

ТАБЛИЦА 4

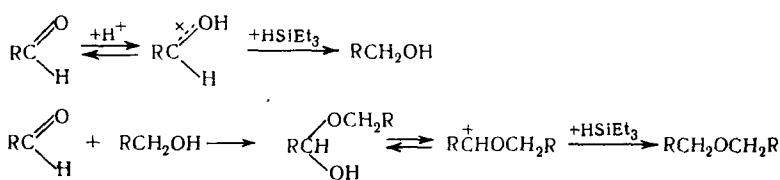
## Ионное гидрирование кетонов

Кетон	Соотношение кетон:силан:кислота	Время, часы	Выход, %	
			Спирт + три-фторацетат	Углеводород
Метилэтилкетон	1:1,5:3	10	80	—
Циклогексанон	1:1:2	10	55	—
Циклогексанон	1:2,5:2	20	75	—
Ацетофенон	1:2,5:2	10	—	70
Бензофенон	1:2,5:2	15	—	94

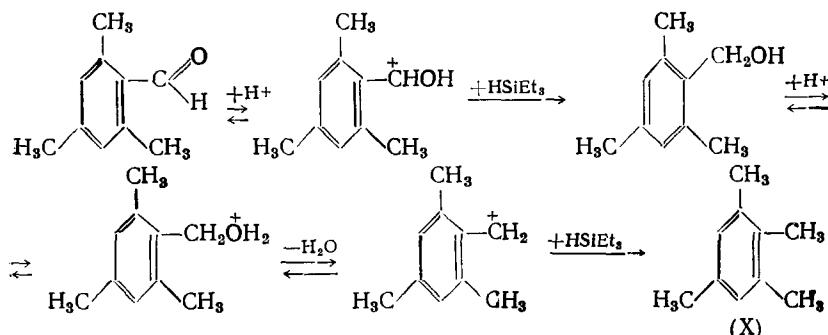
Введение электроноакцепторных заместителей в бензольное ядро арилкетона должно уменьшать скорость реакции. Действительно, кетон Михлера образует 4,4'-бис-(диметиламино)дифенилметан с выходом 75% за 40 часов нагревания при 80° с большим избытком кислоты, в то время как бензофенон превращается в дифенилметан практически нацело за 15—20 часов при 55°.

## 2. Альдегиды

Взаимодействие альдегидов с триэтилсиланом в среде трифторуксусной кислоты протекает чрезвычайно быстро и приводит к образованию смеси простого эфира и спирта (и его трифторацетата)<sup>36</sup>, причем количество эфира и спирта в случае алифатических альдегидов приблизительно одинаково, тогда как ароматические альдегиды почти нацело превращаются в простые эфиры (например, бензальдегид дает 80% дibenзилового эфира сразу же после смешения реагентов). Такой результат реакции нельзя объяснить конденсацией спирта, образующегося на первой стадии, так как спирты в трифторуксусной кислоте простых эфиров либо совсем не образуют, либо образуют лишь в незначительных количествах. Более того, проведение реакции ионного гидрирования альдегидов в присутствии спирта с другим углеводородным радикалом приводит к образованию несимметричного простого эфира. Эти факты позволяют сделать предположение, что получение эфира идет через промежуточное образование полуацетала по следующей схеме:

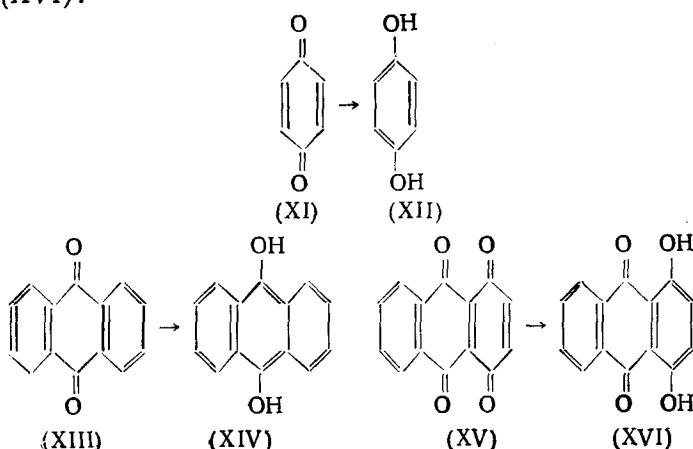


Можно было ожидать, что бензил-катион окажется устойчивым, в результате чего время его жизни будет достаточно для реакции с силаном и, следовательно, ионное гидрирование бензальдегида приведет к образованию толуола. Однако было показано<sup>36</sup>, что толуол в этих условиях не образуется. Ханазаки и Нагакура<sup>37</sup> показали, что стабильность 2,4,6-триметилбензилкатаиона сравнима со стабильностью  $\alpha$ -метилбензилкатаиона, который образуется при протонировании ацетофенона. На основании этого можно было ожидать образования изодурола в результате ионного гидрирования 2,4,6-триметилбензальдегида. Действительно, изодурол (X) образуется в этих условиях с выходом 70%:

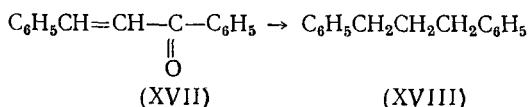


### 3. Хиноны и $\alpha,\beta$ -ненасыщенные кетоны

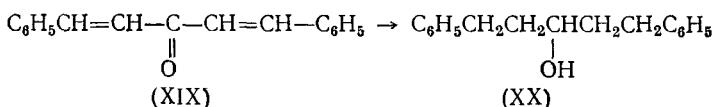
Представляло интерес выяснить взаимное влияние углерод-углеродной и углерод-кислородной кратных связей, находящихся в сопряжении. Первыми объектами исследования были выбраны хиноны<sup>38</sup>. В результате изучения ионного гидрирования хинонов были получены следующие данные: бензохинон (XI) превращается в гидрохинон (XII), антрахинон (XIII) — в дигидроантрахинон (XIV), хинизаринхинон (XV) — в хинизарин (XVI):



Интересно отметить, что образовавшийся хинизарин не подвергается дальнейшему ионному гидрированию ни при длительном нагревании смеси, ни при прибавлении трифтторуксусной кислоты. Ионное гидрирование бензальцетофенона (XVII) приводит к образованию 1,3-дифенилпропана (XVIII) с выходом 80%.



Гидрирование дибензальоцетона (XIX) приводит к образованию 1,5-дифенилпентанола-3 (XX) в качестве основного продукта реакции<sup>39</sup>:



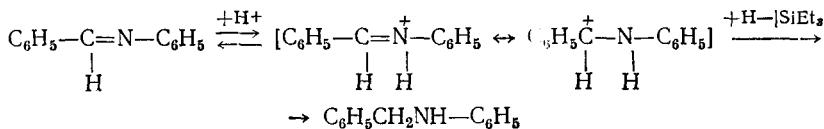
## 4. Карбоновые кислоты

Карбонильная группа карбоновых кислот и эфиров карбоновых кислот в реакцию ионного гидрирования не вступает.

#### IV. ИОННОЕ ГИДРИРОВАНИЕ С=N-СВЯЗИ

Электронное строение C=N- и C=O-связей имеет много общего, что обуславливает близость их химических свойств, проявляющуюся особенно в реакциях присоединения. На этом основании можно было предположить, что азометины будут вступать в реакцию ионного гидрирования с образованием аминов.

Действительно, было найдено<sup>40</sup>, что бензилидсалицил, *o*- и *p*-бензилидентолуидины реагируют с триэтилсиланом и трифтторуксусной кислотой. При температуре 60–70° и молярном соотношении анил : силан : кислота = 1 : 1 : 3 за 60 мин. образуются соответствующие амины с выходом 78, 86 и 95% соответственно.



В противоположность указанным анилам, циклогексилиден-*o*-толуидин не образует в этих условиях амина. Причина такого поведения требует дальнейшего изучения.

## V. ИОННЫЙ ГИДРОГЕНОЛИЗ

Тот факт, что в реакцию ионного гидрирования вступают циклопропановые углеводороды, не имеющие кратных связей, позволил надеяться, что в этих условиях могут гидрироваться и некоторые ординарные связи. Для проверки этого предположения были выбраны соединения, содержащие в своем составе атом, имеющий свободную пару электронов. В результате присоединения протона образуется катион. Если да-

лее произойдет разрыв связи с образованием нового катиона, то принципиально возможно взаимодействие его с донором гидрид-ионов. Для осуществления такого взаимодействия концентрация этого катиона должна быть достаточной для реакции. Первым изученным классом таких соединений явились дисульфиды.

ТАБЛИЦА 5

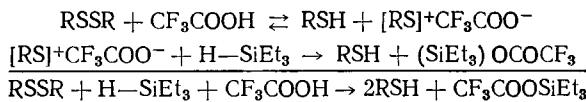
## Ионный гидрогенолиз дисульфидов

Дисульфид	Выход меркаптана, %
( <i>трет</i> - $C_6H_9)_2S_2$	67
$(C_6H_5)_2S_2$	45
$(4-CH_3OC_6H_4)_2S_2$	73,5
$(2-NO_2C_6H_4)_2S_2$	0
$[2,4-(NO_2)_2C_6H_3]_2S_2$	0

единственным продуктом реакции. Не вошедший в реакцию дисульфид был выделен.

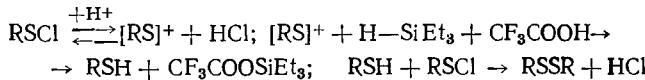
Специальными опытами было показано, что в отсутствие силана трифторуксусная кислота не реагирует видимым образом с дисульфидом, а в отсутствие кислоты силан не вступает в реакцию с дисульфидом.

Была предложена следующая схема реакции:



Подтверждением схемы служит тот факт, что сульфенилхлориды, являющиеся потенциальными источниками иона сульфения<sup>42</sup>, реагируют с триэтилсиланом в мягких условиях, с количественным выходом давая продукты восстановления<sup>43</sup> (см. табл. 6).

Общая схема реакции:



Образование тиола предшествует образованию дисульфида, так как нитродисульфиды не реагируют с силаном в трифторуксусной кислоте (табл. 5). Получение в результате реакции тиола означает, что скорость его образования превышает скорость взаимодействия с исходным сульфенилхлоридом.

ТАБЛИЦА 6

## Взаимодействие сульфенилхлоридов с триэтилсиланом

Сульфенил-хлорид	Раство-ритель	Продукты реакции выход, %	Сульфенил-хлорид	Раство-ритель	Продукты реакции выход, %
$C_6H_5SCl$ $C_6H_5SCl$	Нет Гексан	Дисульфид (95) Дисульфид (медленная реакция)	$2-NO_2-4-ClC_6H_3SCl$ $4-NO_2C_6H_4SCl$	$CF_3COOH$ Гексан	Дисульфид (65) тиол (30) Дисульфид (медленная реакция)
$S_2Cl_2$ $S_2Cl_2$	Нет $CF_3COOH$	Не реагирует $S, CF_3COOSiEt_3$	$4-NO_2C_6H_4SCl$	$CF_3COOH$ Гексан	Дисульфид (медленная реакция)
$2-NO_2C_6H_4SCl$ $2-NO_2C_6H_4SCl$	$CCl_4$ $HCOOH$	Не реагирует Дисульфид (количественно)	$4-NO_2C_6H_4SCl$ $2,4-(NO_2)_2C_6H_3SCl$	$CF_3COOH$ $CF_3COOH$	Дисульфид (98) Не реагирует
$2-NO_2C_6H_4SCl$	$CF_3COOH$	Дисульфид (76) тиол (18)			

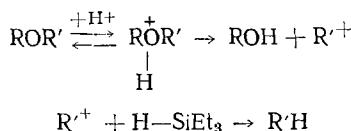
Из табл. 5 видно, что электронодонорные заместители увеличивают выход меркаптанов, а электроноакцепторные препятствуют реакции. Увеличение кислотности повышает выход меркаптана. Это согласуется с представлением о том, что первым актом реакции является протонирование, приводящее к разрыву связи S—S. Отметим, что взаимодействие сульфенилхлоридов с трифтторуксусной кислотой и силаном является гидрированием ординарной связи S—Cl с образованием HCl и HSR.

## 2. Связь C—O

Как уже отмечалось выше, в ароматических и алкил-ароматических спиртах происходит ионное гидрирование связи C—O с образованием углеводорода и воды.

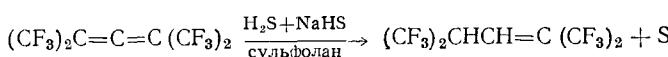
Результаты ионного гидрирования кетонов и альдегидов показывают, что простые эфиры не вступают в эту реакцию в мягких условиях. Однако при большом избытке трифтторуксусной кислоты (десятикратное количество) некоторые простые эфиры способны реагировать с силаном с образованием углеводородов<sup>44</sup> (табл. 7).

Из табл. 7 видно, что в реакцию ионного гидрирования вступают такие простые эфиры, которые в результате протонирования и последующего разрыва C—O-связи способны образовать относительно стабильный ион карбонация. Схема гидрогенолиза эфира может быть представлена следующим образом:



## VI. МЕХАНИЗМ ИОННОГО ГИДРИРОВАНИЯ

Ионное гидрирование кратной связи состоит из двух актов: присоединения протона с образованием катиона и перехода к нему гидрид-иона с образованием продукта гидрирования. Относительные скорости этих актов зависят от строения реагирующих веществ. Строение реагентов может привести даже к обращению последовательности актов. О такой реакции сообщили Кнунянц, Чебурков и Аронов<sup>45</sup>, которые провели гидрирование перфортетраметилаллена при действии сероводорода и бисульфида натрия в сульфолане. Авторы считают вероятным, что первым актом реакции является отрыв алленом гидрид-иона от бисульфида с последующим присоединением протона от сероводорода:

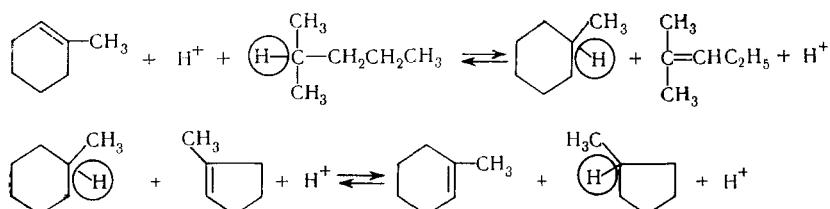


Совершенно очевидно, что триэтилсилан не является единственным возможным донором гидрид-иона при ионном гидрировании, так же как и трифтторуксусная кислота не является единственным возможным донором протонов.

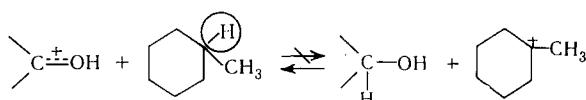
### 1. Доноры гидрид-ионов

При рассмотрении возможных доноров гидрид-иона необходимо иметь в виду, что чем менее стабилен ион карбония, тем более активным акцептором гидрид-иона он является, однако тем меньше период его жизни (или тем менее вероятно его образование в кинетически свободном состоянии). И наоборот, более стабильные ионы карбония дольше живут, но менее активны. Представляет интерес использовать в качестве возможных доноров гидрид-ионов в реализации ионного гидрирования соединений, способных выступать в качестве доноров гидрид-иона в других реакциях. Такими соединениями являются, например, насыщенные углеводороды с третичным атомом углерода. Их способность быть донором гидрид-иона была показана Ипатьевым и Пинесом<sup>5-7</sup>, Хафом и Кохом<sup>8</sup>, Крамером<sup>46</sup>, Сеткиной и др.<sup>47</sup>.

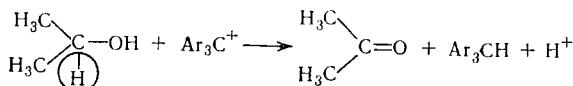
При проведении реакции между метилциклогексеном и 2-метилпентаном в  $\text{CF}_3\text{COOH}$  была выделена смесь четырех углеводородов: метилциклогексена, метилциклогексана, 2-метилпентана и 2-метилпентена-2. Аналогично, при взаимодействии метилцикlopентена и метилциклогексана в  $\text{CF}_3\text{COOH}$  была получена смесь метилцикlopентена, метилцикlopентана, метилциклогексана и метилциклогексена:



Однако применить углеводород с третичным атомом углерода в качестве донора гидрид-иона для гидрирования карбонильной группы оказалось невозможным. Это объясняется, видимо, тем, что ион карбоксения слишком стабилен, чтобы оторвать гидрид-ион от углеводорода, а третичный ион карбония, который должен при этом образоваться, менее стабилен. На основании того, что реакция между углеводородом с третичным атомом углерода и протонированным кетоном не идет, можно было ожидать, что пойдет обратная реакция между спиртом и третичным ионом карбония:



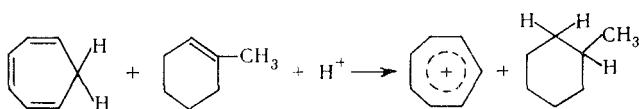
Действительно, открытая Бартлеттом<sup>48</sup> реакция между алифатическим спиртом и триарилкарбинолом в серной кислоте сводится к реакции между спиртом и ионом карбония:



В качестве другого донора гидрид-иона в реакции ионного гидрирования нами был изучен циклогептатриен.

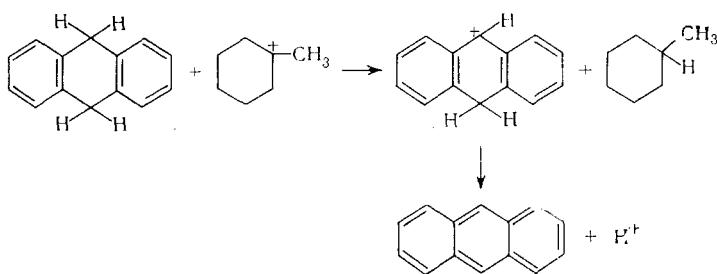
Способность циклогептатриена отдавать гидрид-ион обусловлена тем, что при этом образуется стабильный ароматический ион тропилия. Циклогептатриен был применен в качестве донора гидрид-иона в различных реакциях Курсановым и Вольпиным<sup>49</sup>, Добеном<sup>50</sup>, Фольцем<sup>51</sup> и др.<sup>52</sup>.

Оказалось<sup>16, 17</sup>, что циклогептатриен реагирует с метилциклогексеном в среде трифторуксусной кислоты с образованием метилциклогексана. Однако вследствие конкурирующей реакции полимеризации циклогептатриена в кислой среде выход насыщенного углеводорода мал ( $\sim 5\%$ ):



Хорошим донором гидрид-иона в реакции ионного гидрирования оказался 9,10-дигидроантрацен. Его способность отдавать гидрид-ион была показана Брауде и Линстедом<sup>53</sup>, Бонtronом и Рейдом<sup>54</sup>, Неницеску и Балабаном<sup>55</sup>.

Курсанов, Парнес и Болестова<sup>24</sup> нашли, что 9,10-дигидроантрацен способен отдавать гидрид-ион метилциклогексену, протонированному трифторуксусной кислотой. В результате образуется антрацен и метилциклогексан (выход 70%):



Применение дигидроантрацена в качестве донора гидрид-иона позволяет использовать более сильную кислоту, чем трифторуксусная, что невозможно в случае триэтилсилана, так как он реагирует с сильными кислотами с выделением водорода.

Попытка использовать в качестве донора гидрид-иона аценафтен показала лишь принципиальную возможность такой реакции, так как выход насыщенного углеводорода очень мал.

Из приведенных данных следует, что в реакции ионного гидрирования олефинов могут быть использованы различные доноры гидрид-иона, однако пока наилучшие результаты достигнуты с триалкилсиланами и 9,10-дигидрантраценом.

Кроме триэтилсилана были использованы в качестве доноров гидрид-иона также метилдиэтил-, моно-, ди- и трифенилсиланы. В ряду фенилзамещенных силанов способность к передаче гидрид-иона уменьшается в ряду  $Ph_2SiH_2 > PhSiH_3 > Ph_3SiH^{17}$ . Аналогичная зависимость была установлена ранее Курсановым, Сеткиной и Новиковым<sup>15</sup>.

## 2. Доноры протонов

В качестве донора протонов в реакции ионного гидрирования была использована трифторуксусная кислота на том основании, что, будучи сильной кислотой ( $H_0 = -3,2$ ), она обладает высокой ионизирующей и сольватирующей способностью<sup>10</sup>. Изучение влияния количества кислоты на выход парафина показало, что реакция идет только при избытке кислоты и что увеличение избытка кислоты сильно ускоряет реакцию.

ТАБЛИЦА 8

**Влияние количества трифторуксусной кислоты на выход метилциклогексана**

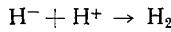
Количество молей кислоты на 1 моль метилциклогексана	Выход метилциклогексана, %	Время опыта, часы
1	4	120
2	73	120
10	78	1
100	80	0,3

кислотности на образование ионов карбония из трифторацетатов. Авторы установили, что скорость образования ионов карбония равна скорости образования олефинов. Далее было найдено, что при  $H_0 = -3,2$  трифторацетаты третичных спиртов образуют ионы карбония. Трифторацетаты вторичных спиртов при этой кислотности не подвергаются гетеролизу и ионы карбония не образуют. Однако при повышении кислотности вторичные ионы карбония все же образуются.

## 3. О механизме гидридного перемещения

Предположения о внутри- и межмолекулярном переносе гидрид-иона выдвигались давно, однако доказательство этих предположений встретило значительные трудности из-за того, что акцептором гидрид-иона чаще всего являлись неустойчивые ионы карбония, возникновение которых в процессе реакции установить очень трудно.

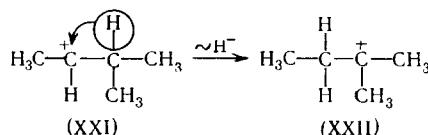
Предположение о гидридном перемещении, казалось бы, находится в противоречии с тем, что при проведении реакции в кислой среде не выделяется молекулярный водород. Действительно, в этом случае надо было сжидать возникновения газообразного водорода по схеме:



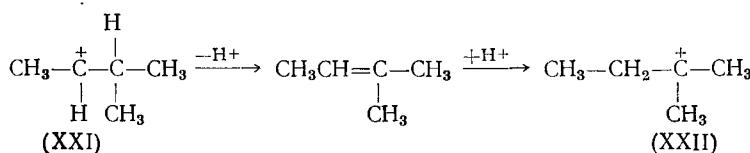
Однако это противоречие находит свое объяснение в предположении, что гидридное перемещение происходит без образования кинетически независимого гидрид-иона, а передача гидрид-иона происходит непосредственно от молекулы к молекуле (или иону). Действительно, для отрыва гидрид-иона от молекулы должен существовать достаточно активный акцептор. Сольватированный протон кислоты может не обладать достаточной активностью, в результате чего он не реагирует с донором гидрид-иона и молекулярный водород не образуется. При этом, однако, существует возможность контроля за актом передачи гидрид-иона, который может проходить либо таким образом, что протон и оба электрона перемещаются в одном акте, либо этот переход происходит в несколько актов.

Вопрос о механизме акта перехода гидрид-иона является частью общей проблемы установления механизма нуклеофильного замещения. Так же как нуклеофильное замещение можно представить проходящим в два акта (электрон, затем атом), гидридный переход можно разбить

на два акта (электрон, атом водорода). Однако проходит ли в действительности гидридное перемещение в два акта и если проходит, то в каких случаях, покажут будущие исследования. Следует подчеркнуть, что вопрос об одно- или двухстадийности гидридного перехода сводится к относительным скоростям этих актов. Если второй акт — перенос атома водорода к образовавшемуся радикалу — имеет скорость значительно большую, чем первый, то для химических реакций это идентично одностадийному гидридному переходу.



Однако тот же результат будет достигнут, если ион карбония (XXI), потеряв протон, превратится в олефин, который присоединит протон из среды с образованием третичного иона карбония (XXII):



Кеннел и Тафт<sup>56</sup> показали, что в определенных условиях изомеризация иона карбония не может быть объяснена промежуточным образованием олефина. Они изучали дезаминирование изо-бутиламина (XXIII) при действии азотистой кислоты в среде, содержащей окись дейтерия. Основным продуктом реакции является *трет*-бутиловый спирт, т. е. первичный изобутилкацион переходит в *трет*-бутилкацион. В том случае, если изомеризация происходит в результате внутримолекулярного гидридного перехода (схема 3), образовавшийся *трет*-бутиловый спирт не должен содержать связанного с углеродом дейтерия. Напротив, если изомеризация является следствием обратимого образования олефина (схема 4), то *трет*-бутиловый спирт должен содержать дейтерий, связанный с углеродом (XXIV):

Схема 3

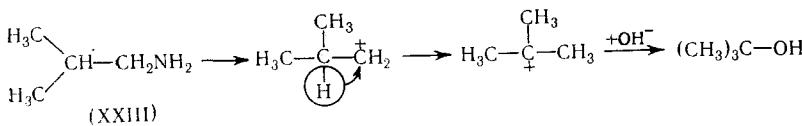
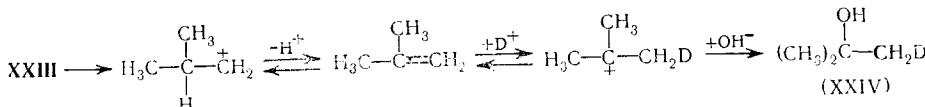


Схема 4



Оказалось, что если реакцию вести при  $pH > 3$  и  $38^\circ$ , то трет.-бутиловый спирт не будет содержать дейтерия, связанного с углеродом. Так как в изученной реакции наряду со спиртом образуются также олефины (бутилен-1, бутилен-2, изобутилен), то, очевидно, в условиях опыта не происходит протонирования олефинов, а изомеризация иона карбония является следствием гидридного перехода (схема 3). В более кислой среде, в которой имеет место протонирование олефинов, изомеризация

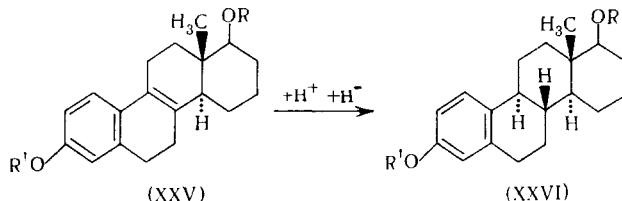
иона карбония происходит как благодаря внутримолекулярному гидридному перемещению, так и благодаря обратимому образованию олефинов (схема 4).

На основании данных этих работ можно сделать вывод, что во всяком случае в определенных условиях изомеризация иона карбония происходит как следствие внутримолекулярного гидридного перехода.

\* \* \*

Большой интерес вызывает стереохимическое изучение реакции ионного гидрирования. Кэри и Тремпер<sup>57</sup> показали, что при ионном восстановлении 1-фенил-4-трит.-бутилциклогексена-1 образуется смесь *транс*- и *цикло*-1-фенил-4-трит.-бутилциклогексанов. В том случае, если в качестве донора гидрид-иона берут дизамещенный силан, то вне зависимости от характера заместителей (алкил, арил), отношение *транс*:*цикло* ≈ 4. В том случае, если с атомом кремния связано три заместителя, то это отношение равно приблизительно 2. Объяснение этого факта авторы видят в том, что переходное состояние в *транс*-форме стерически более затруднено для тризамещенных силанов. Преобладающее образование *транс*-формы во всех случаях обусловлено ее термодинамической выгодностью.

Совсем недавно<sup>58</sup> было показано, что ионное гидрирование  $\Delta^{8(9)}$  де-гидро-D-гомо-эстрогенов (XXV) проходит стереоспецифично, давая D-гомостероиды «*транс-анти-транс*» конфигурации (XXVI):



Таким образом, реакция ионного гидрирования представляет большой интерес с точки зрения теории органической химии и вместе с тем является удобным методом селективного восстановления различных классов органических соединений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. L. Schmerling, The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons, 3 Reinhold Publ. Corp. N. Y., 363.
2. N. C. Deno, H. J. Peterson, G. S. Saines, Chem. Rev., **60**, 7 (1960); Усп. химии, **30**, 801 (1961).
3. R. M. Kennedy, Catalysts, т. 6, Reinhold Publ. Corp. N. Y., 1958, стр. 1.
4. С. С. Наметкин, Л. Н. Абакумовская, ЖХХ, **2**, 608 (1932).
5. V. N. Ipatieff, H. Pines, R. C. Olberg, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2132 (1948).
6. H. Pines, A. Weizman, V. N. Ipatieff, Там же, **70**, 3859 (1948).
7. H. Pines, D. Strehlau, V. N. Ipatieff, Там же, **71**, 3534 (1949); **72**, 1563, 5521 (1950).
8. W. Haaf, H. Koch, Lieb. Ann., **638**, 122 (1960).
9. С. В. Витт, Н. С. Мартинкова, Изв. АН СССР, ОХН, **1964**, 525.
10. R. F. Peterson, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5834 (1960).
11. F. C. Whitmore, E. W. Pietrusza, L. Sommerg, Там же, **69**, 2108 (1947).
12. Z. N. Parnes, M. E. Vol'pin, D. N. Kursanov, Tetrahedron Letters, **1960**, 20.
13. J. I. Cogen, R. West, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2430 (1963).
14. К. М. Нагтсон, А. В. Нагтсон, Там же, **83**, 865 (1961).
15. Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, Ю. Н. Новиков, Изв. АН СССР, ОХН, **1964**, 1911.
16. З. Н. Парнес, В. И. Зданович, Е. Е. Кугучева, Г. И. Басова, Д. Н. Курсанов, ДАН, **166**, 122 (1966).

17. Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес, Г. И. Басова, Н. М. Лойм, В. И. Зданович, *Tetrahedron*, **23**, 2235 (1967).
18. В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 378.
19. В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Е. В. Быкова, Там же, **1962**, 1367.
20. Е. В. Быкова, В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Реакционная способность орг. соед. (Тарту), **3** (3), 192 (1966).
21. Н. В. Фок, Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, Е. В. Быкова, Р. В. Кудрявцев, Реакционная способность орг. соед., (Тарту), **3** (3), 178 (1966).
22. З. Н. Парнес, Г. А. Хотимская, М. Ю. Лукина, Д. Н. Курсанов, ДАН, **178**, 620 (1968).
23. Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес, Г. И. Болестова, ДАН, **181**, 1132 (1968).
24. Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес, Г. И. Болестова, Там же, **1968**, 1155.
25. М. Ю. Лукина, Усп. химии, **31**, 901 (1962).
26. Р. Я. Левина, В. Н. Костин, ЖХХ, **23**, 1054 (1953).
27. Р. Я. Левина, В. Н. Костин, ДАН, **97**, 1027 (1954).
28. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, А. И. Малышев, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 1399.
29. Д. Н. Курсанов, Г. А. Хотимская, Э. И. Федин, М. Ю. Лукина, З. Н. Парнес, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 746.
30. З. Н. Парнес, Г. А. Хотимская, Р. В. Кудрявцев, М. Ю. Лукина, Д. Н. Курсанов, ДАН СССР, **184**, 615 (1969).
31. R. L. Baird, A. A. Aboderin, J. Am. Chem. Soc., **86**, 252 (1964).
32. C. C. Lee, J. E. Kruger, *Tetrahedron*, **23**, 2539 (1967).
33. C. C. Lee, L. Gruber, Kwok-Ming Wan, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 2587; J. Am. Chem. Soc., **90**, 3775, 3778 (1968).
34. P. F. Peterson, G. Thompson, J. Org. Chem., **33**, 968 (1968).
35. Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес, Н. М. Лойм, Изв. АН СССР, ОХН, **1966**, 1289.
36. Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес, Н. М. Лойм, Г. В. Бакалова, ДАН СССР, **179**, 1106 (1968).
37. J. Napaizaki, S. Nagakura, *Tetrahedron*, **21**, 2441 (1965).
38. Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко, И. И. Бруновлеская, Н. М. Лойм, З. Н. Парнес, Д. Н. Курсанов (в печати).
39. З. Н. Парнес, Н. М. Лойм, В. И. Баранова, Д. Н. Курсанов (в печати).
40. Н. М. Лойм, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 1418.
41. М. И. Калинкин, З. Н. Парнес, Д. Н. Курсанов, ДАН, **180**, 1370 (1968).
42. R. E. Wenesch, R. Wenesch, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1666 (1958).
43. М. И. Калинкин, З. Н. Парнес, Д. Н. Курсанов, ДАН, **183**, 345 (1968).
44. В. И. Зданович, Р. В. Кудрявцев, Д. Н. Курсанов, ДАН, **182**, 593 (1968).
45. Ю. Е. Аронов, Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнунианц, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1967**, 1758.
46. G. M. Kramer, J. Org. Chem., **30**, 2671 (1965).
47. В. Н. Сеткина, Е. В. Быкова, А. Г. Гинзбург, Д. Н. Курсанов, ДАН, **170**, 1344 (1966).
48. P. D. Bartlett, D. McCollum, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1441 (1956).
49. Д. Н. Курсанов, М. Е. Вольпин, ДАН, **113**, 339 (1957).
50. J. Dauben, F. A. Gadecki, K. M. Hartman, D. J. Pearson, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4557 (1957).
51. H. Volz и др. *Tetrahedron Letters*, **1965**, 3413; **1966**, 4683; Ang. Chem., **77**, 864 (1965).
52. З. Н. Парнес, М. Е. Вольпин, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 951.
53. E. A. V. Graude, R. P. Linstead, J. Am. Chem. Soc., **1960**, 3123, 3133; **1954**, 3544, 3569, 3574, 3548, 3564; Nature, **169**, 100 (1952).
54. W. Bonthron, D. H. Reid, J. Chem. Soc., **1959**, 2773.
55. K. Neenitescu, A. T. Balaban, Chem. Ber., **91**, 2109 (1958).
56. L. G. Cannell, R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5812 (1956).
57. F. A. Carey, H. S. Tgeret, Там же, **90**, 2578 (1968).
58. Т. А. Серебрякова, З. Н. Парнес, А. В. Захарычев, С. Н. Ананиченко, И. В. Торгов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 725.