

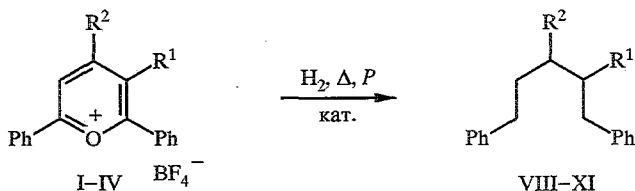
П. В. Решетов, Р. В. Селлер, А. П. Кривенько

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ СОЛЕЙ ПИРИЛИЯ

При каталитическом восстановлении солей 2,6-дифенилпирилия происходит гидронолиз гетерокольца по связи С—О с образованием 1,5-дифенилпентанов. Основным направлением гидрогенизации тетрафторбората 9-фенил-*сим*-октагидроксантилия является образование смеси продуктов частичного и полного восстановления гетерокольца. Строение полученных веществ установлено методами ИК и ЯМР ^{13}C спектроскопии.

Каталитическое гидрирование является практически неисследованным аспектом хорошо изученной химии пирилиевых солей. К настоящему времени известны лишь единичные примеры подобных реакций [1, 2]. Нами изучено каталитическое гидрирование тетрафторборатов пирилия (I—IV), различающихся числом и природой заместителей, и их конденсированных аналогов — тетрафторборатов гидрохромилия (V, VI) и октагидроксантилия (VII).

Реакция проводилась в автоклаве в интервале температур 40...100 °С и давлении 7...12 МПа на различных контактах. Установлено, что соли пирилия I—IV реагируют с раскрытием гетерокольца и образованием с высокими выходами (80...92%) 1,5-дифенилпентанов VIII—XI. Степень замещения и природа заместителей (алкил, арил) практически не сказываются на выходе конечных продуктов.

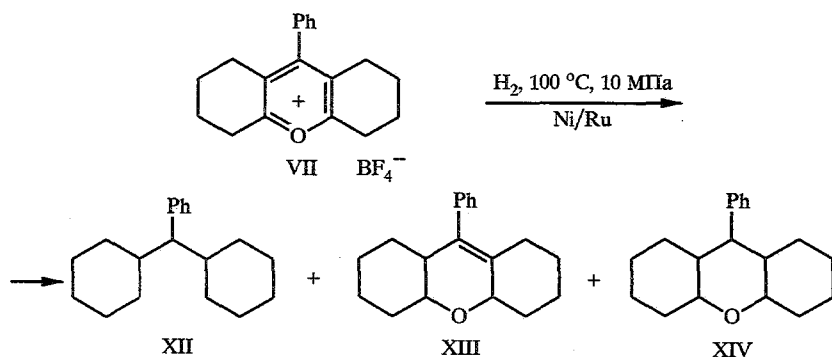


I, VIII $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$; II, IX $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Me}$; III, X $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Ph}$;
IV, XI $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{Ph}$

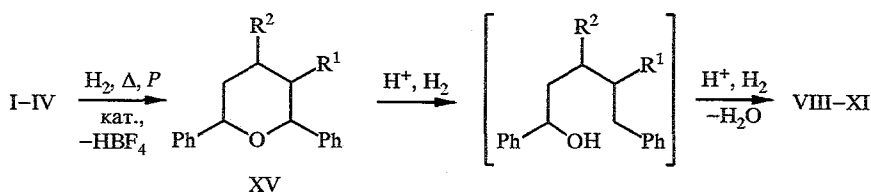
На примере тетрафторбората 2,4,6-трифенилпирилия (III) изучено влияние на выход углеводорода X температурного режима, давления водорода и применяемого катализатора. При 40 °С выход 1,3,5-трифенилпентана (X) составляет 68%, при 50 °С он увеличивается до 80% и остается практически неизменным при повышении температуры до 100 °С. Дальнейшее повышение температуры приводит к гидрированию бензольных колец и образованию трудноразделимой смеси углеводородов. При увеличении давления от 7 до 10 МПа выход продукта повышается на 20%. Из исследованных контактов — $\text{Ni}_{\text{ск}}$, Pd/C, Ni/Ru — последний оказался наиболее активным (табл. 1).

Каталитическое гидрирование тетрафторборатов 2-фенил-5,6,7,8-тетрагидрохромилия (V) и 2,4-дифенил-5,6,7,8-тетрагидрохромилия (VI) приводит к сложной смеси продуктов, разделить которые не удалось.

При гидрогенизации тетрафторбората 9-фенил-*сим*-октагидроксантилия (VII) углеводород XII выделен с выходом лишь 18%, а основным направлением реакции явилось образование кислородсодержащих гетероциклов — 9-фенилдекагидроксантиена (XIII) и 9-фенилдодекагидроксантиена (XIV), суммарный выход которых составил 51%.



Причиной различного направления реакций, очевидно, следует считать разную устойчивость к гидрогенолизу по связи С—О образующихся насыщенных кислородсодержащих гетероциклов. Гидрогенолизу в изучаемых условиях способствует кислота, выделяющаяся при восстановлении пирилевой соли. Как известно [3], гидрогенолиз легко протекает в системах, в которых кислород связан с атомом углерода бензильного типа, а именно такие соединения типа XV могут возникать при гидрировании 2,6-дифенилзамещенных пирилевых солей I—IV.



Гидроксантиены XIII и XIV устойчивы к гидрогенолизу, так как не содержат лабильной связи С—О. Указанные соединения являются основными продуктами гидрогенизации соли VII, а углеводород XII образуется побочно.

В ИК спектрах углеводородов VIII—XII содержатся только полосы поглощения, характерные для алифатических ($\nu_{\text{C-H}} 2930 \dots 2870 \text{ см}^{-1}$) и ароматических ($\nu_{\text{C-H}} 3080 \dots 3030 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{\text{C-H}} 770 \dots 750, 710 \dots 700 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{C-C}} 1600 \text{ см}^{-1}$) связей С—С и С—Н. Строение кислородсодержащих гетероциклов XIII и XIV установлено методом ЯМР ^{13}C . Полностью разделить эти продукты нам не удалось, однако некоторое количество додекагидроксантиена XIV было получено в чистом виде многократной перекристаллизацией из этанола. Отнесения сигналов в спектре сделаны

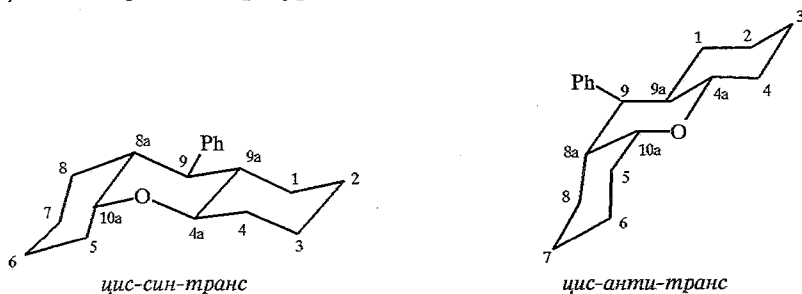
Таблица 1

Гидрирование тетрафторбората 2,4,6-трифенилпирилия (III)

T, °C	P, МПа	Катализатор	Выход 1,3,5-трифенилпентана (X), %
45	10	Ni/Ru	68
50	10	—	80
60	10	—	83
100	10	—	84
50	7	—	63
50	8	—	77
50	10	Ni _{сх}	74
50	10	Pd/C	67

с учетом данных о влиянии атома кислорода на химические сдвиги углеродных атомов гетерокольца [4], а также результатов спектральных исследований изомерных пергидроантраценов [5].

Спектр ЯМР ^{13}C додекагидроксантена XIV содержит 17 сигналов, что свидетельствует о его несимметричном строении. Слабопольные сигналы при 82,77 и 76,67 м. д. могут быть приписаны только атомам $\text{C}(4\text{a})$ и $\text{C}(9\text{a})$, соседним с гетероатомом. Смещение сигнала $\text{C}(9)$ в слабое поле (52,58 м. д.) объясняется влиянием непосредственно связанного с этим атомом фенильного заместителя (в пергидроантраценах этот сигнал находится в области 32...42 м. д. [5]). Узловые атомы углерода $\text{C}(8\text{a})$ и $\text{C}(9\text{a})$ характеризуются поглощением при 43,33 м. д. и 31,18 м. д. соответственно. Наличие сильнопольного сигнала при 20,95 м. д. свидетельствует о *цис*-сочленении гетероцикла с одним из алициклов. Следовательно, исследуемому соединению может быть приписана либо *цис-анти-транс*-, либо *цис-син-транс*-конфигурация.



XIV

Положение сигналов атомов $\text{C}(9)$ и $\text{C}(9\text{a})$ позволяет сделать выбор в пользу *цис-анти-транс*-конфигурации. Аксиально ориентированная связь $\text{C}(5) - \text{C}(10\text{a})$ в *цис-син-транс*-изомере должна смещать сигнал атома $\text{C}(9)$, находящегося в *g*-положении, в более сильное поле. Однако в спектре исследуемого соединения этот сигнал проявляется в слабом поле и, следовательно, данного влияния не испытывает. В то же время мы отмечаем сильнопольное смещение сигнала $\text{C}(9\text{a}) - 39,18$ м. д. ($\text{C}(8\text{a}) - 43,33$ м. д.), что объясняется влиянием аксиально ориентированной связи $\text{C}(8) - \text{C}(8\text{a})$ в *цис-анти-транс*-изомере.

Таблица 2

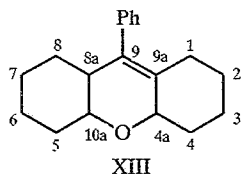
Физические константы и выходы полученных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %		$T_{\text{кип}}$, °C/мм рт. ст.	Выход, %
		С	Н		
VIII	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}$	$\frac{91,53}{91,01}$	$\frac{9,48}{8,98}$	162...165/3	78
IX	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}$	$\frac{91,67}{90,69}$	$\frac{9,35}{9,30}$	160...165/1	81
X	$\text{C}_{23}\text{H}_{24}$	$\frac{91,50}{91,30}$	$\frac{9,63}{8,76}$	202...204/3	84
XI	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}$	$\frac{91,23}{91,75}$	$\frac{8,53}{8,25}$	210...214/3	92
XII*	$\text{C}_{19}\text{H}_{28}$	$\frac{89,47}{89,06}$	$\frac{11,03}{10,94}$	—	18
XIII+XIV* ²	—	—	—	—	51

* Выделено методом колоночной хроматографии: R_f 0,84 (элюент гексан—эфир—ацетон, 4 : 1 : 1).

*² Охарактеризованы по данным спектров ЯМР ^{13}C .

Сопоставляя спектр смеси соединений XIII и XIV со спектром индивидуального соединения XIV, можно выделить химические сдвиги атомов углерода в 9-фенилдодекагидрооксатене XIII. Атомы C(9) и C(9a), находящиеся в sp^2 -гибридном состоянии, поглощают при 134,86 и 133,16 м. д. Узловые атомы C(4a), C(8a) и C(10a) характеризуются химическими сдвигами соответственно при 78,33; 78,25 и 44,02 м. д. Сигналы атомов C(1)—C(8) лежат в области от 34,79 до 24,46 м. д., причем сильнополюсный сигнал 24,46 м. д. свидетельствует о *цис*-сочленении гетеро- и алициклов.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрометре Spесord M-80 в микрослое для жидких веществ и в виде суспензии в вазелиновом масле и гексахлорбутадиене для кристаллических веществ. Спектры ЯМР ^{13}C записаны на спектрометре Varian FT-80A, рабочая частота 20 МГц. В качестве внутреннего стандарта использовался ТМС, растворителя — дейтерохлороформ.

Исходные соли пирилия синтезированы по методу [6].

Гидрирование солей пирилия (общая методика). В автоклав емкостью 150 мл помещают 12,5...14 ммоль соли пирилия, 80 мл этанола и 0,5...1 г катализатора. Начальное давление водорода 7...10 МПа, температура 0...100 °С. Процесс заканчивают через 4 ч, катализатор отделяют фильтрованием. Этанол отгоняют при пониженном давлении. Углеводороды VIII—XI перегоняют в вакууме.

Углеводород XII отделяют от смеси соединений XIII и XIV хроматографированием на колонке ($l = 40$ мм, $d = 1,5$ см, Al_2O_3 III степени активности, элюент гексан), выход 18%. Соединения XIII и XIV смывают с колонки смесью гексан—эфир, 5 : 1. Спектры ЯМР ^{13}C : XIV — 82,74 (C(4a)); 76,67 (C(10a)); 52,58 (C(9)); 43,27 (C(8a)); 39,10 (C(9a)); 32,91; 32,38; 29,19; 26,03; 25,41; 21,64; 20,95 (C(1)—C(8)); 141,84; 128,78; 128,03; 125,87 м. д. — атомы углерода бензольного кольца. XIII — 134,86 (C(9)); 133,16 (C(9a)); 78,33 (C(4a)); 76,25 (C(10a)); 44,02 (C(8a)); 34,79; 32,95; 29,34; 28,96; 27,00; 26,12; 24,46 (C(1)—C(8)); 138,74; 128,78; 128,03; 125,87 м. д. — атомы углерода бензольного кольца.

Физические константы и выходы полученных соединений приведены в табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кривенько А. П., Федотова О. В., Решетов П. В., Харченко В. Г. // ХГС. — 1984. — № 12. — С. 1652.
2. Mihai G., Balaban T. S. // Z. Naturforsch. — 1986. — 41. В, N 4. — S. 502.
3. Rylander P. N. Catalytic hydrogenation in organic synthesis. — Orlando: Acad. Press, 1979. — 325 p.
4. Lambert J. B., Netzel D. A., Hsiang-ning Sun, Lilianstrom K. K. // J. Amer. Chem. Soc. — 1976. — Vol. 98, N 13. — P. 3778.
5. Dalling D. K., Grant D. H. // J. Amer. Chem. Soc. — 1974. — Vol. 96, N 6. — P. 1827.
6. Van Allan J. A., Reynolds G. A. // J. Org. Chem. — 1968. — Vol. 33, N 3. — P. 1102.