

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

## **КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ СОЛЕЙ ПИРИДИНИЯ, ПИРИЛИЯ И ТИОПИРИЛИЯ**

**(ОБЗОР)**

Обобщены литературные данные и результаты собственных исследований авторов по синтезу шестичленных насыщенных N-, O- и S-содержащих гетероциклов посредством каталитического восстановления солей пиридиния, пирилия, тиопирилия. Рассмотрены условия, закономерности и особенности протекания реакций.

**Ключевые слова:** пиперидины, соли пиридиния, соли пирилия, соли тиопирилия, тетрагидропираны, тиациклогексаны, каталитическое восстановление.

К настоящему времени достаточно широко изучено восстановление солей пиридиния и в меньшей степени их O- и S-гетероаналогов. Восстановление осуществляют электрохимическим путем [1–6] либо с использованием в качестве восстановителей металлов [3, 4, 7, 8], дигидроникотинамида [9, 10], комплексных гидридов металлов [3, 7, 8, 11, 12], муравьиной кислоты [13–15], дитионита натрия [16]. Применение указанных восстановителей приводит, как правило, к продуктам неполного восстановления гетерокольца – ди-, тетрагидропиридинам, дигидропиранам. Полностью насыщенные гетероциклы образуются с низкими выходами, часто в виде смеси изомеров. Разработка методов синтеза соединений указанного типа является актуальной задачей, что обусловлено их широким использованием в медицине, сельском хозяйстве и различных отраслях промышленности. Шестичленные азагетероциклы обладают широким спектром биологической активности [17, 18], являются структурными фрагментами природных алкалоидов [19, 20], гербицидов [21]. Тетрагидропираны находят применение в синтезе полимеров, душистых веществ, клеев, смазок, растворителей, полупродуктов органического синтеза [22–24]. Насыщенные циклические сульфиды и их производные используются в качестве модельных соединений при изучении состава сернистых нефтей, битумов и углей, антиоксидантов, фотоматериалов, стабилизаторов полимеров, универсальных растворителей [25].

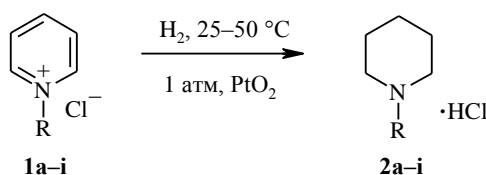
Одним из способов синтеза насыщенных шестичленных N-, O- и S-содержащих гетероциклов является каталитическое восстановление солей пиридиния, пирилия и тиопирилия. К достоинствам этого метода следует отнести стереонаправленность, высокие выходы целевых продуктов, использование дешевого восстановителя – молекулярного водорода. Несмотря на значимость указанного метода, в литературе отсутствуют работы, обобщающие результаты исследований в этой области. Следует

упомануть лишь обзоры [26, 27], в которых отмечается активирующее влияние кислотных центров катализатора на гидрогенизацию пиридинового цикла в арилпиридинах и конденсированных пиридиновых системах. Настоящий обзор включает материал, иллюстрирующий возможности и перспективы каталитического восстановления солей пиридиния, их O-, S-содержащих гетероаналогов в синтезе насыщенных гетероциклов. Стереохимия последних подробно описана, например, в работах [28–35], поэтому в данном обзоре не рассматривается.

## 1. Каталитическое восстановление солей пиридиния

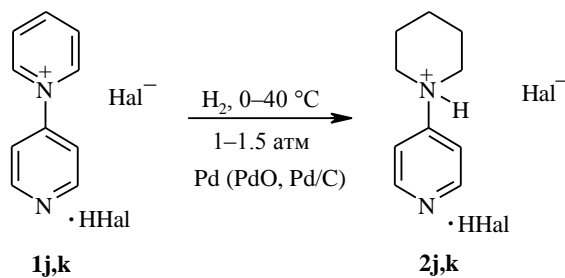
В литературе приводятся данные по каталитическому восстановлению солей пиридиния как в нормальных условиях, так и при повышенной температуре и давлении водорода с использованием в качестве катализаторов различных металлов (скелетного Ni, Pd/C, Ru/C, Rh/C, Ni/Ru) и их оксидов (PtO<sub>2</sub>, PtO, RuO<sub>2</sub>, PdO). Направление реакции и ее стереохимический результат зависят от числа, природы, характера заместителей в субстрате и выбранных условий.

Впервые каталитическое восстановление пиридиниевых солей на платиновой черни (катализаторе Адамса) с целью получения на их основе N-замещенных пиперидинов было осуществлено в 1928 г. [36]:



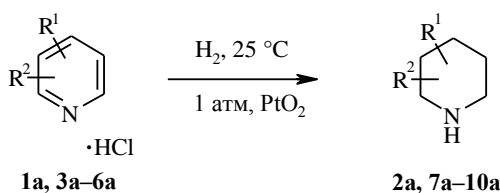
**1a, 2a** R = H; **1b, 2b** R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; **1c, 2c** R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; **1d, 2d** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; **1e, 2e** R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;  
**1f, 2f** R = CH<sub>2</sub>COOH; **1g, 2g** R = CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; **1h, 2h** R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH; **1i, 2i** R = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH

Было показано, что повышение температуры от 25 до 50 °С уменьшает время, необходимое для завершения реакции примерно в 3 раза, а оптимальным соотношением субстрат : катализатор является 0.1 моль исходной соли к 0.15 г PtO<sub>2</sub>. Наилучшим растворителем является абсолютный этанол. Пиридиниевые соли, содержащие при атоме азота алкильные, арильные и функционально замещенные радикалы, восстанавливаются легче, чем гидрохлорид пиридина. Этот факт связывают с существованием в растворе равновесия свободное основание – соль пиридиния, при этом свободное основание, адсорбируясь на катализаторе за счет пары электронов атома азота, приводит к его дезактивации и смещению равновесия в сторону пиридинового основания [37, 38]. Результаты, полученные в работе [39], также свидетельствуют о том, что кватернизованные соли пиридиния восстанавливаются легче некватернизованных:



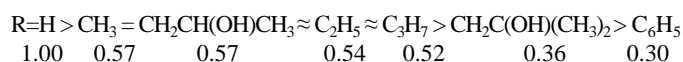
**1j, 2j** Hal = Cl; **1k, 2k** Hal = Br

Работы [40–42] посвящены изучению гидрогенизации гидрохлоридов пиридинов и их смесей встряхиванием в "утке" при комнатной температуре и атмосферном давлении в абсолютном спирте:



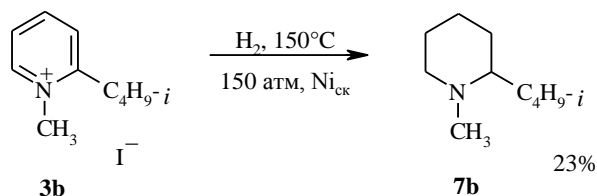
**1a, 2a**  $R^1 = R^2 = H$ ; **3a, 7a**  $R^1 = H, R^2 = 2-CH_3$ ; **4a, 8a**  $R^1 = H, R^2 = 3-CH_3$ ;  
**5a, 9a**  $R^1 = H, R^2 = 4-CH_3$ ; **6a, 10a**  $R^1 = R^2 = 2-CH_3$

Показано, что в смесях гидрохлоридов пиридиновых оснований различной степени замещения (пиридин- $\alpha$ -пиколин, пиридин- $\beta$ -пиколин, пиридин- $\gamma$ -пиколин, пиридин-лутидин,  $\alpha$ -пиколин-лутидин) компоненты смеси восстанавливаются последовательно; при этом первым гидрируется гомолог с наименьшим количеством заместителей [41, 42]. Для 2-R-замещенных гидрохлоридов пиридина скорость гидрогенизации (25 °C, PtO<sub>2</sub>, 1 атм) уменьшается в ряду [42]:

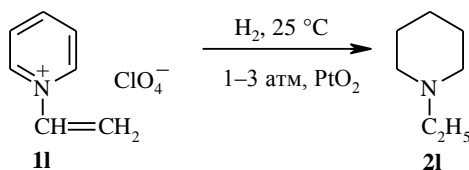


Такое влияние заместителей в  $\alpha$ -положении связано со стерическим эффектом, вследствие затруднения адсорбции на катализаторе, а при  $R = C_6H_5$  – с сопряжением фенильного заместителя с пиридиновым кольцом.

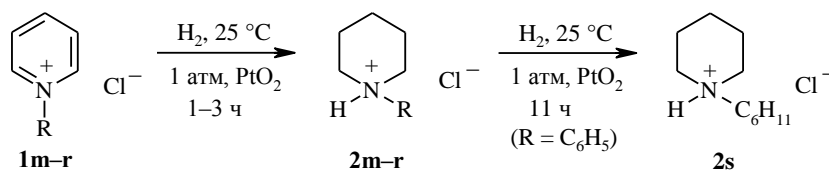
При введении в положение 2 пиридинового цикла изобутильного заместителя насыщенный продукт может быть получен только в жестких условиях (150 °C, 150 атм, Ni<sub>ск</sub>) [43]:



В N-винилзамещенной соли пиридиния **11** в аппарате Парра в мягких условиях (25 °C, 1–3 атм, 90% этанол) одинаково легко восстанавливаются и гетероароматический катион, и двойная связь заместителя [44]:



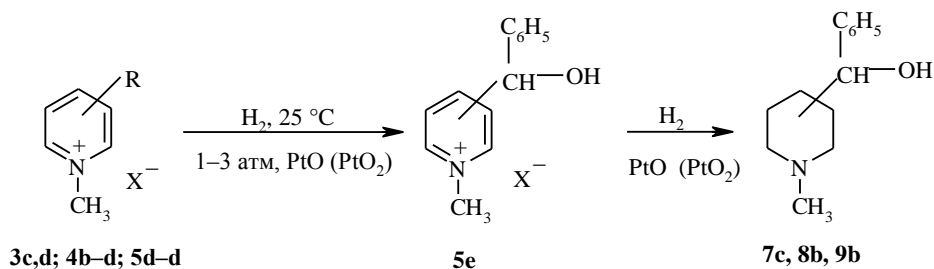
У N-арилзамещенных хлоридов пиридиния **1m-r** в сходных условиях (25 °С, атмосферное давление, метанол, "утка") насыщению подвергается сначала гетероцикл, а затем, в зависимости от количества катализатора и продолжительности гидрирования, бензольное кольцо [45, 46]:



**1m, 2m** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; **1n, 2n** R = 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **1o, 2o** R = 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;  
**1p, 2p** R = 4-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **1q** R = 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **2q** R = 4-H<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;  
**1r, 2r** R = 4-(4'-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>

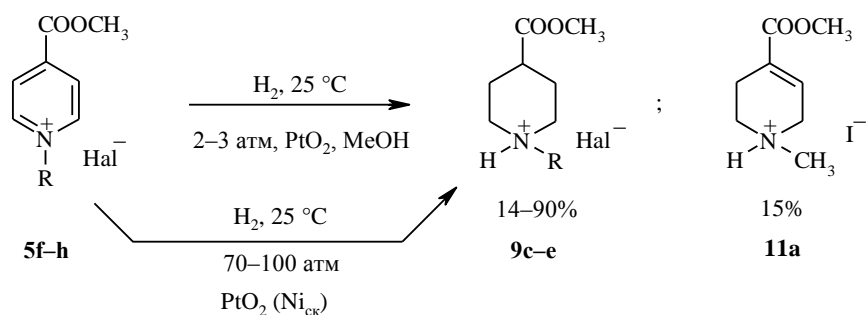
Гидрированию фенильного заместителя способствует сильное электроноакцепторное влияние аммонийной группы гетероцикла [45]. В выбранных условиях нитрогруппа хлорида **1q** превращается в аминную [46].

При каталитическом восстановлении галогенидов 1-метилбензоилпиридиния **3c,d**; **4b-d**; **5b-d** на оксиде платины при комнатной температуре и 3 атм в этаноле либо метаноле карбонильная группа восстанавливается до спиртовой раньше пиридиниевого кольца независимо от ее положения, причем образующуюся соль **5e** удается даже выделить [47-49]. Замена растворителя на воду приводит к увеличению длительности реакции, приводящей к пиперидинам **7-8**, с 4 до 24 ч [49].



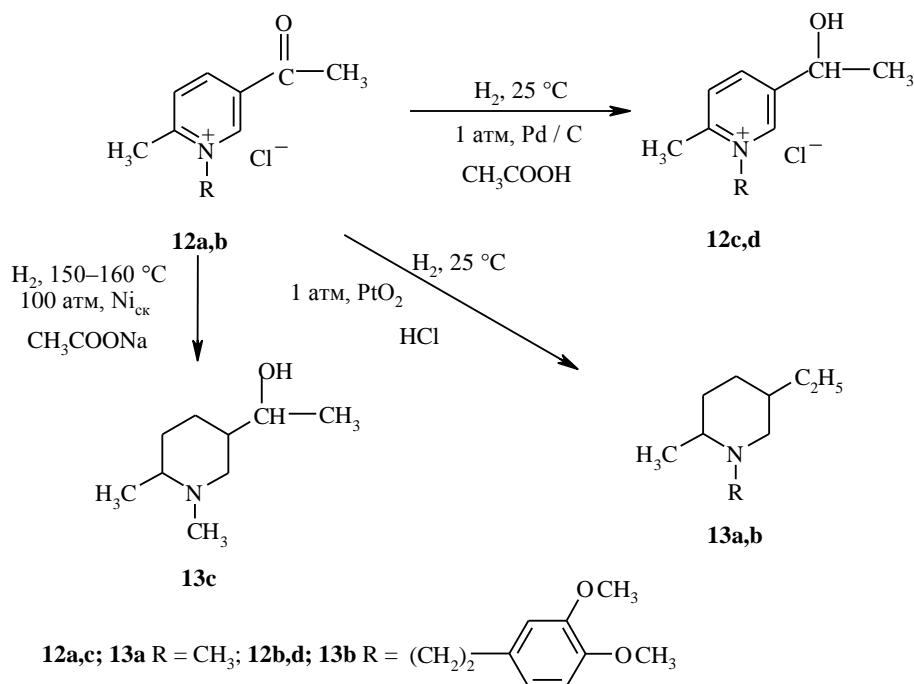
**3c, 7c** R = 2-COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = Cl<sup>-</sup>; **3d** R = 2-COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = I<sup>-</sup>; **4b, 8b** R = 3-COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = Cl<sup>-</sup>;  
**4c** R = 3-COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = Br<sup>-</sup>; **4d** R = 3-COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = I<sup>-</sup>; **5b, 9b** R = 4-COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = Cl<sup>-</sup>;  
**5c** R = 4-COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = Br<sup>-</sup>; **5d** R = 4-COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = I<sup>-</sup>; **5e** R = 4-CH(OH)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = Br<sup>-</sup>

При гидрогенизации солей пиридиния **5f-h**, содержащих в положении 4 сложнэфирный заместитель, гетероцикл подвергается восстановлению с образованием пиперидиниевых или тетрагидропиридиниевых катионов **9c-e**; **11a** [50-53]:

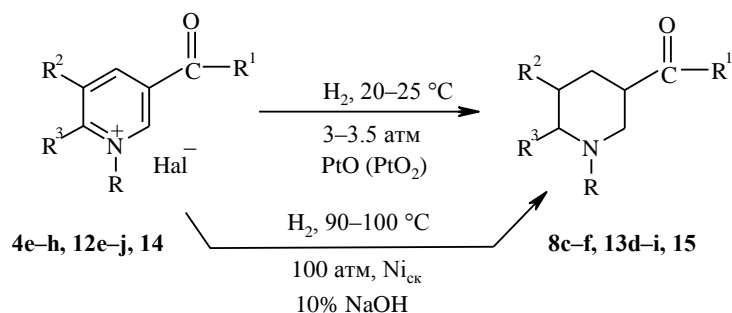


**5f, 9c** R = CH<sub>3</sub>, Hal = Br<sup>-</sup>; **5g, 9d** R = CH<sub>3</sub>, Hal = I<sup>-</sup>; **5h, 9e** R = CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; Hal = Br<sup>-</sup>

Данные работы [54] свидетельствуют о том, что в мягких условиях (25 °С, 1 атм) в зависимости от катализатора и кислотности среды 3-ацетилпиперидиниевые соли **12a,b** гидрируются либо с сохранением гетероцикла (ледяная уксусная кислота, Pd/C), либо протекает исчерпывающее восстановление гетерокольца и функции с образованием замещенных 3-этилпиперидинов **13a,b** (разбавленная соляная кислота, PtO<sub>2</sub>). В жестких условиях (150–160 °С, 100 атм, Ni/Ru) в ацетатном буфере карбонильная группа превращается в спиртовую, а пиперидиновое кольцо в пиперидиновое [54].

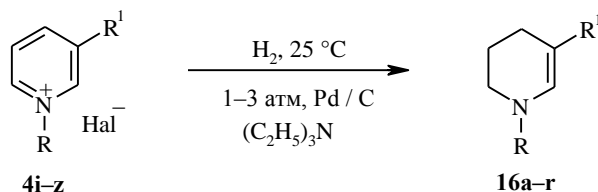


Электроноакцепторные группы (бензоильная, карбоксильная, амидная), находящиеся в положении 3 гетероцикла солей **4, 12, 14**, при гидрировании в водном растворе сохраняются в продуктах **8, 13, 15** [47, 50, 55–57]:



**4e, 8c**  $R^1 = C_6H_5$ , Hal = Cl; **4f, 8d**  $R = CH_3$ ,  $R^1 = NH_2$ , Hal = Cl; **4g, 8e**  $R = CH_2CH_2C_6H_5$ ;  $R^1 = C_6H_5$ , Hal = Br; **4h, 8f**  $R = CH_2COOC_2H_5$ ,  $R^1 = OC_2H_5$ , Hal = Br; **12e, 13d**  $R = CH_3$ ,  $R^1 = N(C_2H_5)_2$ ,  $R^3 = (CH_2)_2C_6H_5$ , Hal = I; **12f, 13e**  $R = CH_3$ ,  $R^1 = \text{морфолил}$ ,  $R^3 = (CH_2)_2C_6H_5$ , Hal = Br; **12g, 13f**  $R = CH_3$ ,  $R^1 = N(C_2H_5)_2$ ,  $R^3 = (CH_2)_2C_6H_5(CH_3O)_{2-3,4}$ , Hal = I; **12h, 13g**  $R = CH_3$ ,  $R^1 = \text{морфолил}$ ,  $R^3 = (CH_2)_2C_6H_5(CH_3O)_{2-3,4}$ , Hal = Br; **12i, 13h**  $R = CH_3$ ,  $R^1 = N(C_2H_5)_2$ ,  $R^3 = (CH_2)_2C_6H_2(CH_3O)_{3-3,4,5}$ , Hal = I; **12j, 13i**  $R = CH_3$ ,  $R^1 = \text{морфолил}$ ,  $R^3 = (CH_2)_2C_6H_2(CH_3O)_{3-3,4,5}$ , Hal = Br; **14**  $R = CH_3$ ,  $R^1 = O^-$ ,  $R^2 = OH$ ; **15**  $R = CH_3$ ,  $R^1 = R^2 = OH$ . Неуказанные  $R = H$

При гидрировании N-замещенных пиридиновых солей, содержащих в положении 3 электроноакцепторный заместитель, на 10% Pd/C в метаноле в присутствии триэтиламина образуются соответствующие тетрагидропиридины с двойной связью, стабилизированной сопряжением [58–61]:



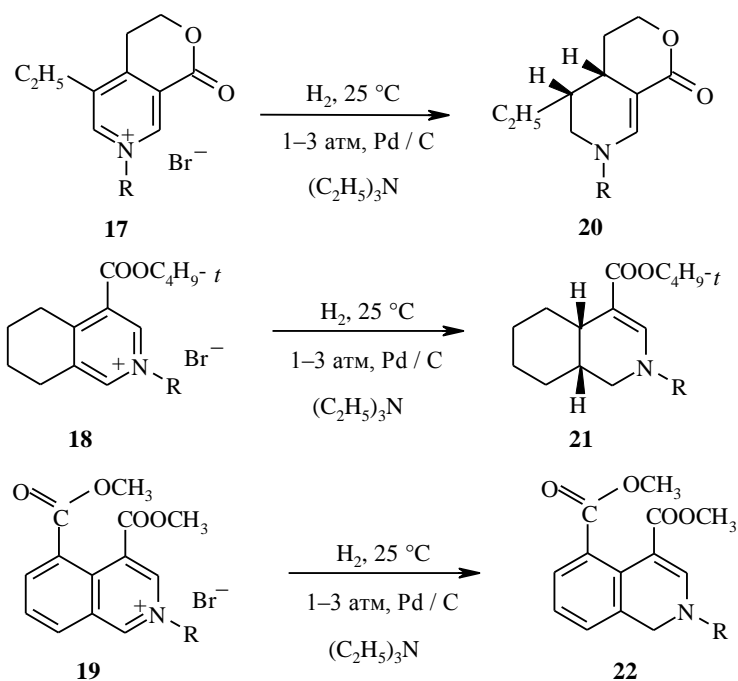
**4i, 16a**  $R = H$ ,  $R^1 = COOC_4H_9-t$ ; **4j, 16b**  $R = CH_3$ ,  $R^1 = COCH_3$ , Hal = I; **4k, 16c**  $R = CH_3$ ,  $R^1 = COOCH_3$ ; **4l, 16d**  $R = CH_3$ ,  $R^1 = COOC_4H_9-t$ ; **4m, 16e**  $R = CH_3$ ,  $R^1 = CONH_2$ , Hal = Cl; **4n, 16f**  $R = CH_3$ ,  $R^1 = CH_2COOCH_3$ ; **4o, 16g**  $R = CH_3$ ,  $R^1 = CN$ , Hal = I; **4p, 16h**  $R = (CH_2)_2OH$ ,  $R^1 = COCH_3$ ; **4q, 16i**  $R = CH_2OCH_3$ ,  $R^1 = COCH_3$ ; **4r, 16j**  $R = \beta\text{-(3-индолил)этил}$ ,  $R^1 = COCH_3$ ; **4s, 16k**  $R = \beta\text{-(3-индолил)этил}$ ,  $R^1 = COOCH_3$ ; **4t, 16l**  $R = \beta\text{-(3-индолил)этил}$ ,  $R^1 = COOC_4H_9-t$ ; **4u, 16m**  $R = \beta\text{-[3-(2-метилиндолил)]этил}$ ,  $R^1 = CHO$ ; **4v, 16n**  $R = \beta\text{-[3-(2-метилиндолил)]этил}$ ,  $R^1 = COCH_3$ ; **4w, 16o**  $R = \beta\text{-[3-(2-метилиндолил)]этил}$ ,  $R^1 = COOCH_3$ ; **4x, 16p**  $R = \beta\text{-[3-(2-метилиндолил)]этил}$ ,  $R^1 = COOC_4H_9-t$ ;

**4y, 16q**  $R = CH_2-CH_2-\text{[ring]}$ , **4z, 16r**  $R = (CH_2)_3-CH_2-\text{[ring]}$ ,  $R^1 = COCH_3$

Неуказанные Hal = Br

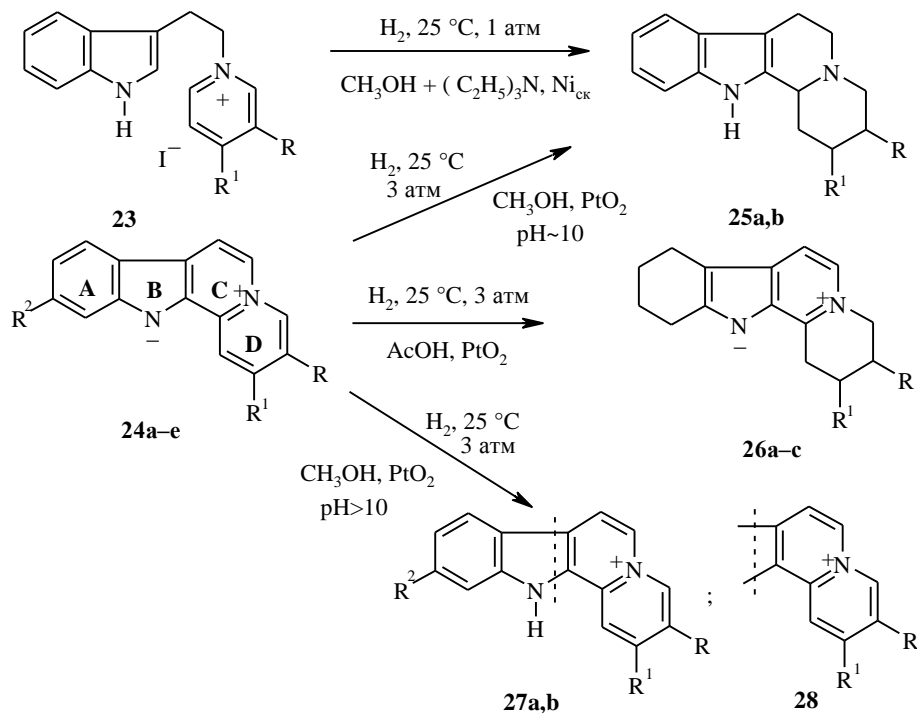
Такое направление реакции может быть связано с образованием в основной среде интермедиатов типа винилогических амидов с последующим восстановлением несопряженной двойной связи. Впервые эта реакция была использована в синтезе эбурнамонина – алкалоида ряда индола [58, 61].

Первой стадией в синтезе алкалоидов ряда коринантеидина и  $\alpha$ -иохимбина также является каталитическое восстановление  $\beta$ -ацил-пиридиниевых солей **17–19** в основной среде до соединений **20–22** [59, 61]:



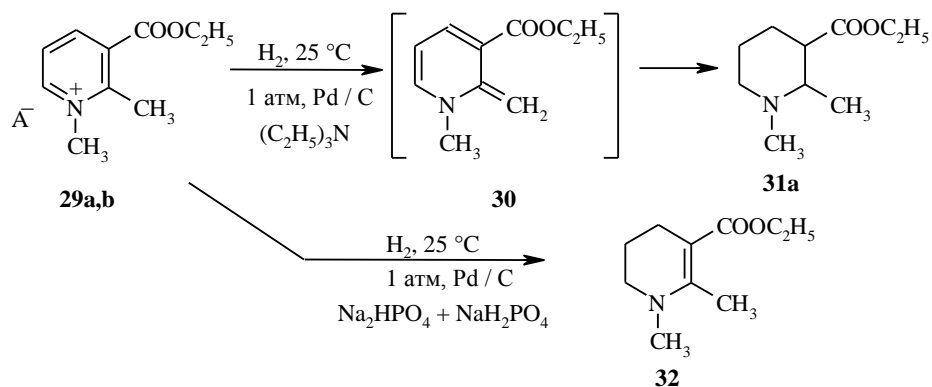
17–22 R =  $\beta$ -(3-индолил)этил

Ряд работ посвящен синтезу соединений **25–28**, содержащих систему индоло[2,3-*a*]хинолизида, из пиридиниевой соли **23** и бетаинов **24** [62–70]. Типичным является поведение флавоперейрина **24a** [64, 65]. Над  $\text{PtO}_2$  в уксусной кислоте происходит восстановление колец А и D с образованием октагидропроизводного **26a**; точно так же протекает гидрирование семпервирина **24b** и серпентина **24c** [64, 66, 67]. Однако в присутствии небольшого количества щелочи восстанавливаются кольца С и D флавоперейрина, а кольцо А не гидрируется [64]. В аналогичных условиях семпервирин превращается в аллоиохимбан **25b** [69]. В сильнощелочной среде восстановлению подвергается кольцо D флавоперейрина [64]. При гидрировании альстонилина **24d** в аналогичных условиях также восстанавливается кольцо D [70], тогда как родственный ему альстонин **24e** претерпевает гидрогенизацию кольца С [68, 70]:



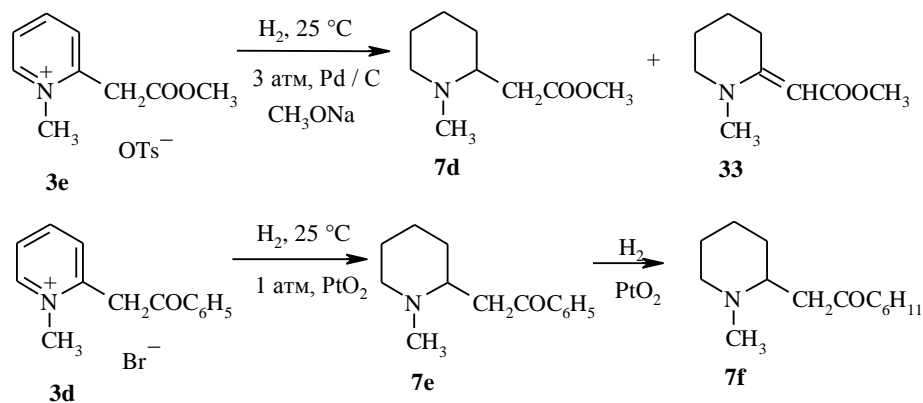
**23, 24a, 25a, 26a, 27a**  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ; **24b, 25b, 26b**  $\text{R} + \text{R}^1 = -(\text{CH}_2)_4-, \text{R}^2 = \text{H}$ ;  
**24c, 26c**  $\text{R} + \text{R}^1 = \text{C}_4\text{H}_5\text{OCOCH}_3, \text{R}^2 = \text{H}$ ; **24d, 28**  $\text{R} + \text{R}^1 = \text{C}_4\text{H}_3\text{COOCH}_3, \text{R}^2 = \text{OCH}_3$ ;  
**24e, 27b**  $\text{R} + \text{R}^1 = \text{C}_4\text{H}_5\text{OCOCH}_3, \text{R}^2 = \text{H}$

Гидрирование 1,2-дизамещенных солей **3d,e** и 1,2-диметил-3-этоксикарбонилпиридиниевых солей **29a,b** в метаноле в присутствии триэтиламина или метилата натрия протекает с образованием пиперидинов **7, 31** и карбометоксиметиленпиперидина **33** [60, 71, 72], а в присутствии суспензии  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  – тетрагидропиперидинов **32** [71]:



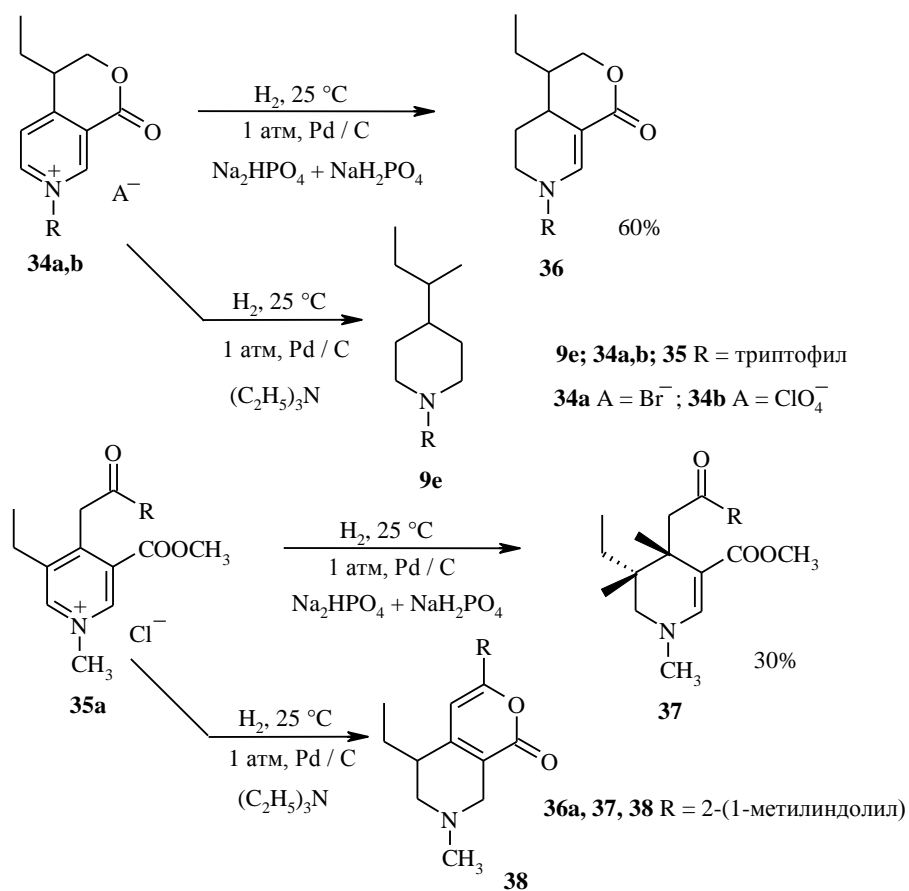
**29a**  $\text{A} = \text{Cl}$ ; **29b**  $\text{A} = \text{OTs}$





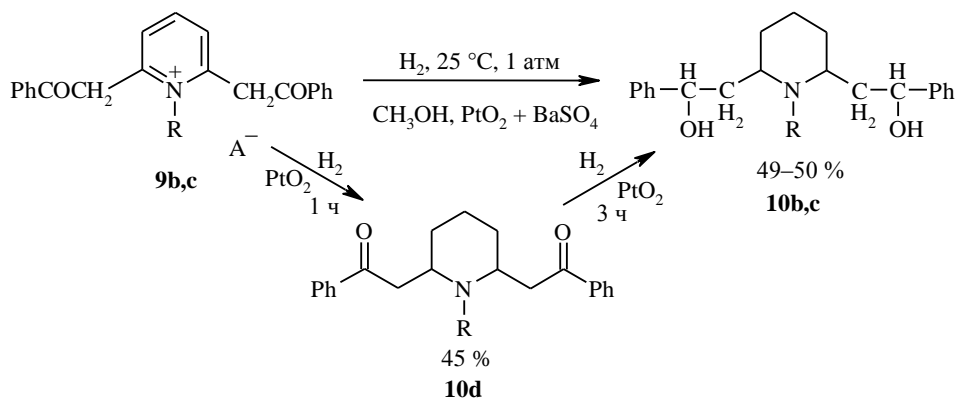
Восстановление фенильного заместителя до циклогексильного в выбранных условиях протекает очень медленно с низкими выходами [72].

Использование фосфатного буфера при каталитическом восстановлении солей пиридиния **34**, **35** позволяет селективно получать тетрагидропиридины **36**, **37**, избежать нежелательных процессов расщепления лактонного фрагмента, входящего в их состав, и гетероциклизации заместителей (в случае образования соединения **3в**), которые могут иметь место в присутствии триэтиламина [71, 73, 74]:

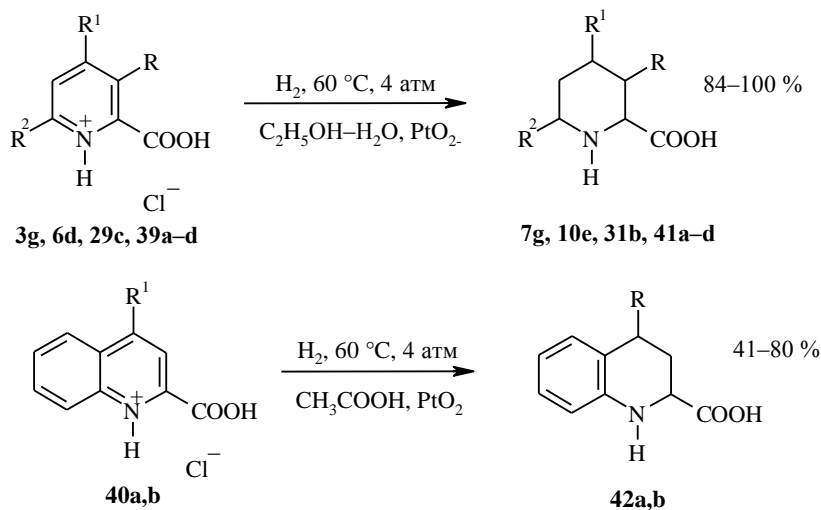


В этих условиях осуществлен синтез ( $\pm$ )-6-оксосилицина и ( $\pm$ )-N<sub>(a)</sub>-метилэрватамина – алкалоидов ряда индола [71, 74].

Гидрирование 2,6-дифенилпиридиниевых солей **9b,c** было использовано авторами [75] для получения природных алкалоидов лобелии – лобеланина, норлобеланина и лобеланидина:

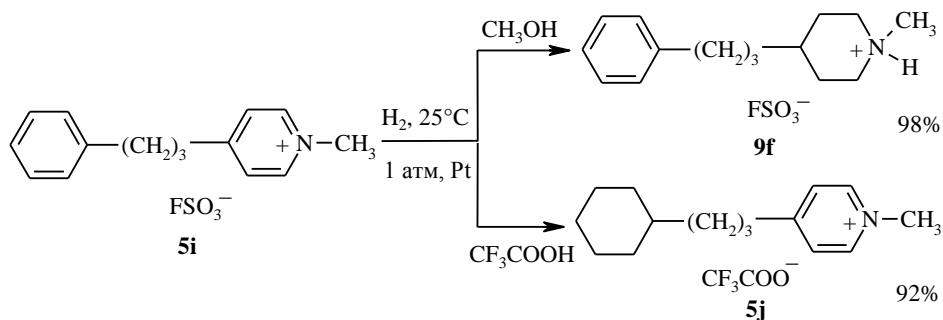


Каталитическое восстановление солей пиридиния **3g, 6d, 29c, 39a–d** и хинолиния применялось также в синтезе неприродных  $\alpha$ -аминокислот – ингибиторов белковых ферментов [76]. При этом с высокими выходами были получены рацемические смеси (*DL*-цис)замещенных гомопропионов **7g, 10e, 31b, 41a–d, 42ab**.



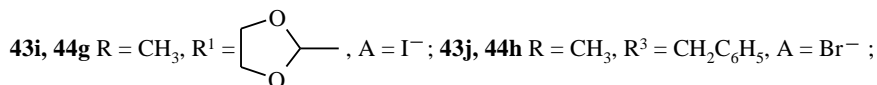
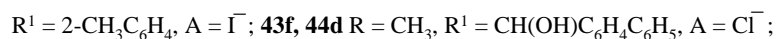
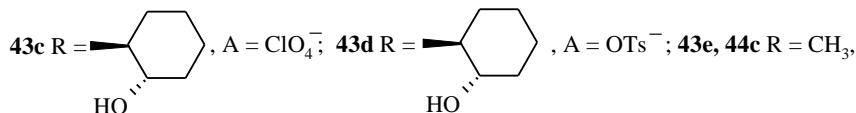
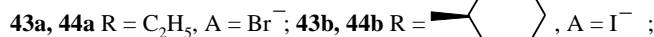
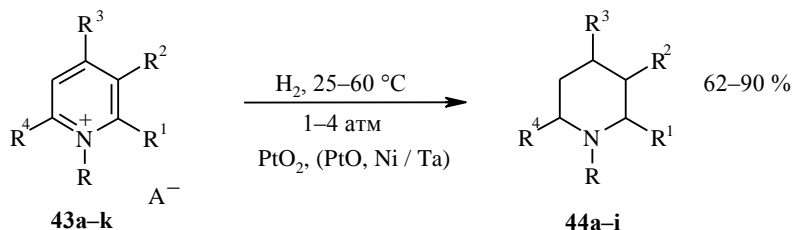
**6d, 10e** R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>; **29c, 31b** R = CH<sub>3</sub>; **39a, 40a** R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>; **39b, 40b** R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;  
**39c, 40c** R<sup>1</sup> = OCH<sub>3</sub>, **39d, 40d** R<sup>1</sup> = t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; **41b, 42b** R = CH<sub>3</sub>. Неуказанные R = H

В работе [77] рассматривается влияние природы растворителя на направление гидрирования арил-, алкилзамещенных пиридиниевых солей. В нейтральной среде (метанол) восстановлению подвергается гетероцикл, тогда как в трифторуксусной кислоте, напротив, гидрируется бензольное кольцо:

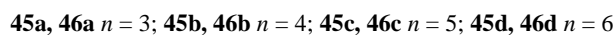
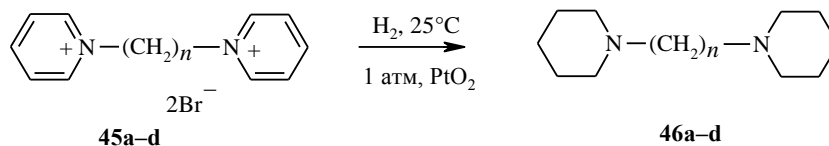


Хотя причины такой селективности до конца не выяснены, предполагается, что она обусловлена стабилизацией пиридиниевого цикла сильной сольватацией и активацией бензольного кольца путем образования  $\sigma$ - или  $\pi$ -комплексов с  $\text{CF}_3\text{COOH}$  [77].

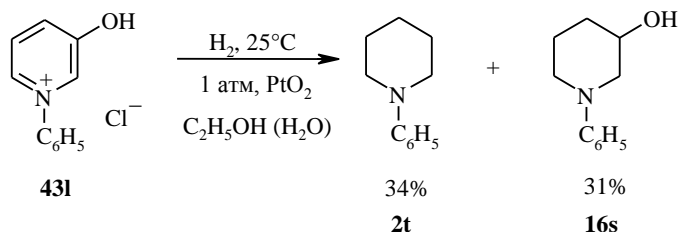
Гидрирование алкил(арил)замещенных солей пиридиния **43** в мягких условиях (25–60 °С, 1–4 атм, на оксидах платины или никеле, модифицированном танталом, в метаноле или этаноле) приводит к соответствующим пиперидинам **44** [47–49, 78–82]:



Исчерпывающее восстановление гетероколец протекает при каталитическом восстановлении биспиридиниевых солей **45a–d** на катализаторе Адамса в этаноле с образованием биспиперидинов **46a–d** [83]:

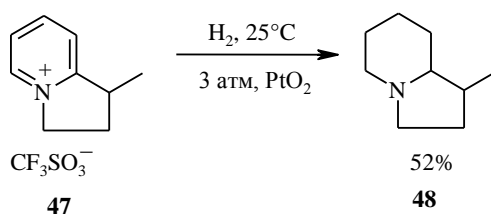


При наличии в положении 3 пиридиниевого кольца гидроксильного заместителя гидрирование протекает как с сохранением последнего, так и с его элиминированием [84]:

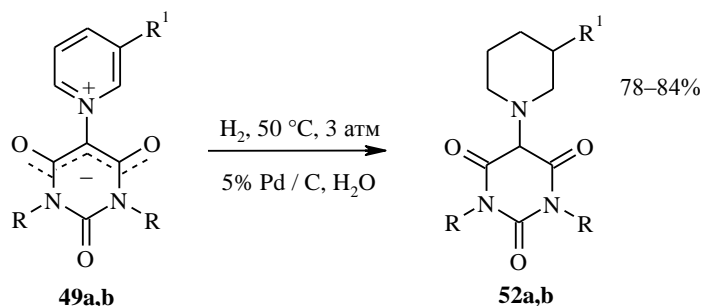


Замена растворителя (этанола на воду) не влияет на выходы продуктов реакции.

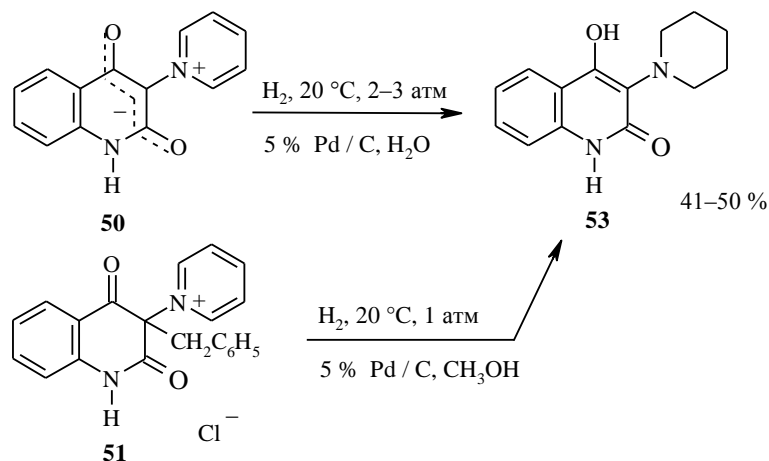
Авторы [85] показали возможность получения индолизидиновых алкалоидов путем каталитического восстановления конденсированных пиридиниевых солей типа **47** в слабокислом растворе в метаноле в мягких условиях на катализаторе Адамса. При этом с выходом 52 % получен один диастереомер **48**, конфигурация которого не была определена. Использование в качестве катализатора Pd/C снижает выход продукта до 20 %.



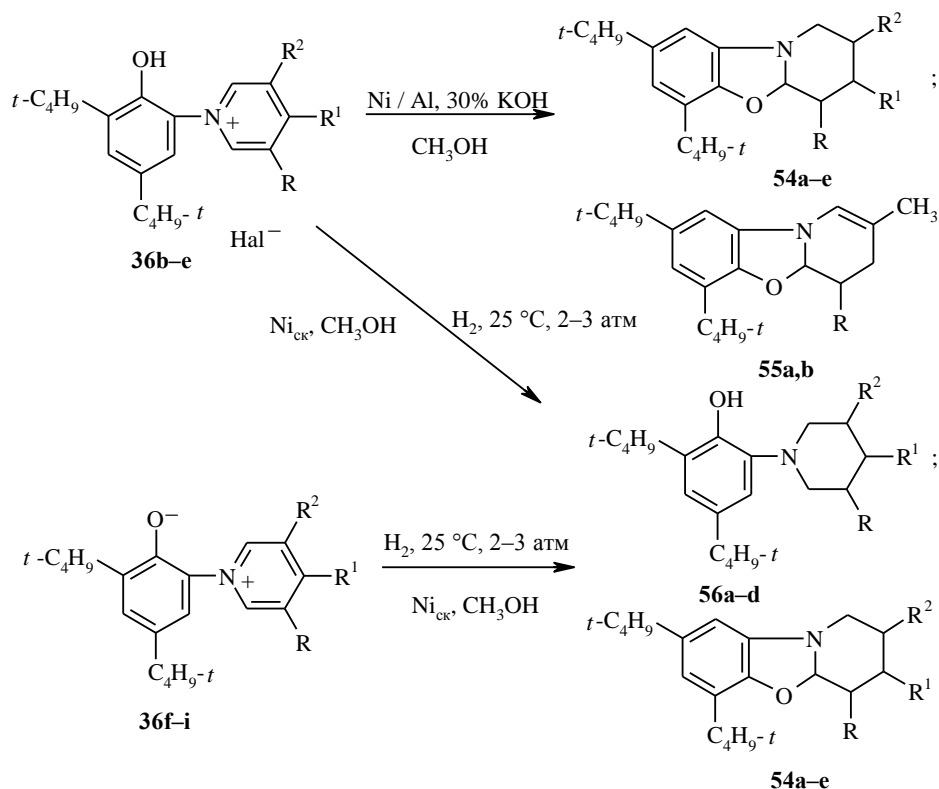
При гидрировании пиридиниевых илидов **49a,b**; **50**, **51** в воде или метаноле при 20–50 °C на 5% Pd/C образуются производные барбитуровой **52a,b** и изатовой **53** кислот [86, 87]:



**49a, 50a** R = H, R<sup>1</sup> = COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; **49b, 50b** R = CH<sub>3</sub>; R<sup>1</sup> = CONH<sub>2</sub>

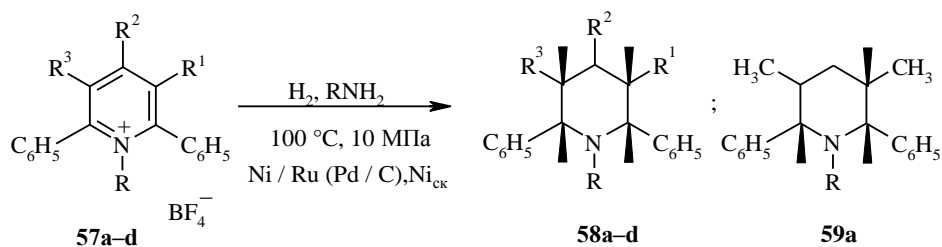


В литературе описан единственный пример восстановления пиридиниевых солей **36b–e** *in situ* сплавом Ренея [88], причем реакция протекает с образованием продуктов внутримолекулярной циклизации – бензоксазолов **54**, **55**, тогда как в условиях каталитического восстановления тех же субстратов основным направлением процесса является образование N-гидроксифенилпиперидинов **56** с выходами 94–95%. Пиридиниевые илidy подобного строения **36f–i** при гидрировании в мягких условиях на скелетном никеле образуют смеси бензоксазолов и пиперидинов [88]:



**36b** Hal = Br; **36c,g, 54b, 55a, 56b** R = CH<sub>3</sub>, Hal = Br; **36d,h, 54c, 55b, 56c** R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, Hal = Cl; **36e,i, 54d, 56d** R = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, Hal = Br; **54e** R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>. Неуказанные R = H

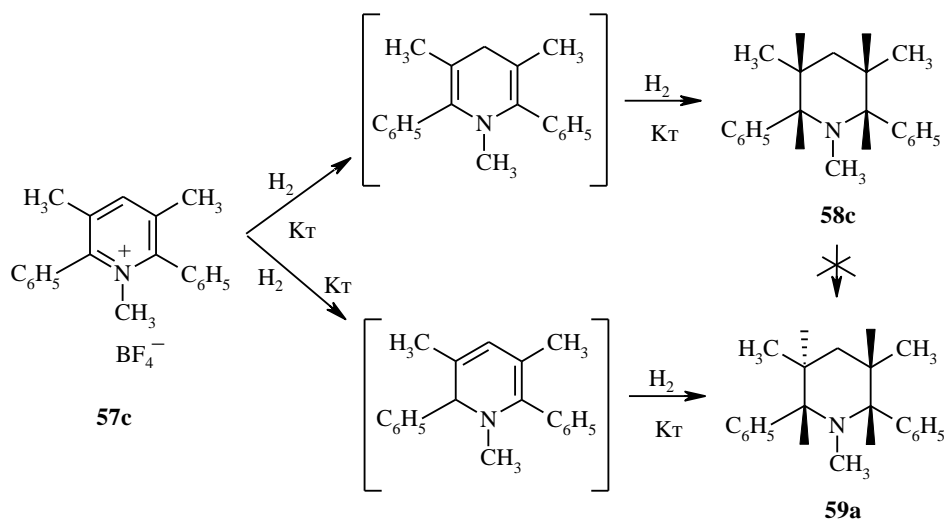
При изучении каталитического восстановления полизамещенных солей пиридиния [89, 90] установлено, что тетрафторбораты 1-метил(фенил)-2,6-дифенил-3,5-(H, метил)-4-(H, фенил)пиридиния **57a-d** подвергаются избирательному восстановлению по гетерокольцу в достаточно жестких условиях (100 °С, ~10 МПа) в растворе метанола в присутствии амина, при использовании в качестве катализаторов никеля, модифицированного рутением, скелетного никеля или 10 % Pd/C. Реакция протекает стереонаправленно в основном с образованием пиперидинов **58a-d** с высокими выходами (56–96 %):



**57a, 58a** R = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; **57b, 58b** R = R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;  
**57c, 58c, 59a** R = R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>; **57d, 58d** R = R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Неуказанные R = H

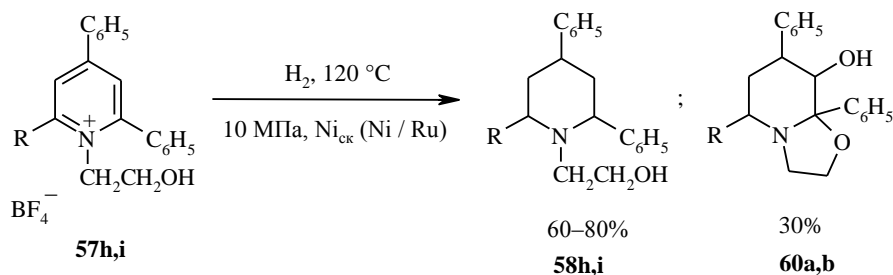
При более низкой температуре (50-70 °С) выходы пиперидинов снижаются до 55–70 %. Замена Ni/Ru на Ni<sub>ск</sub> или 10 % Pd/C не влияет на выход образующихся пиперидинов. В отсутствие амина гидрирование αα'-диарилзамещенных солей пиридиния приводит к смесям безазотистых продуктов раскрытия кольца [89].

На примере тетрафторбората 1,3,5-триметил-2,6-дифенилпиридиния **57c** предложена схема образования стереоизомерных пиперидинов **58c** и **59a** через 1,4- и 1,2-дигидропиридиновые интермедиаты с последующим *цис*-присоединением водорода [89]:



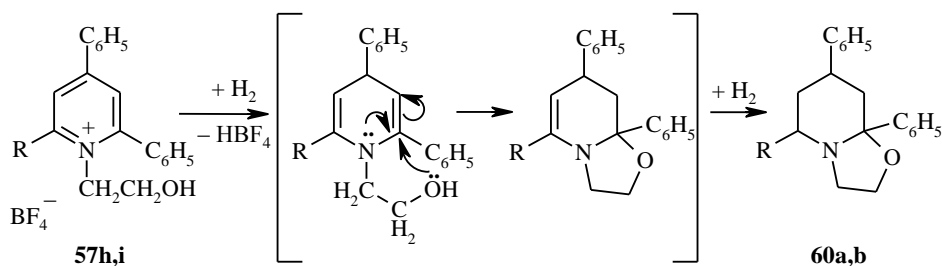
Особенностью гидрогенизации пиридиниевых солей **57h,i**, содержащих при атоме азота 2-гидроксиэтильный заместитель, является возможность

образования, наряду с соответствующими пиперидинами **58h,i**, продуктов внутримолекулярной циклизации – октагидрооксазолопиридинов **60a,b** [91, 92]:

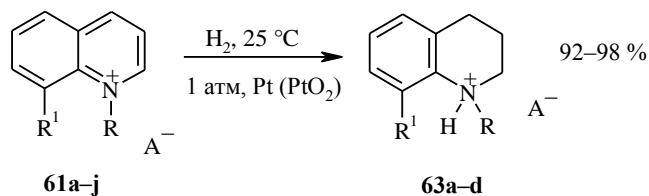


**57h, 58h, 60a** R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; **57i, 58i, 60b** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

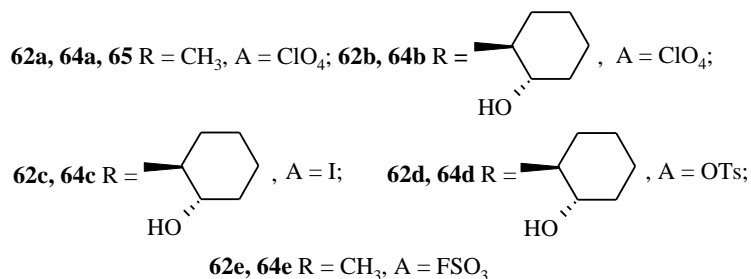
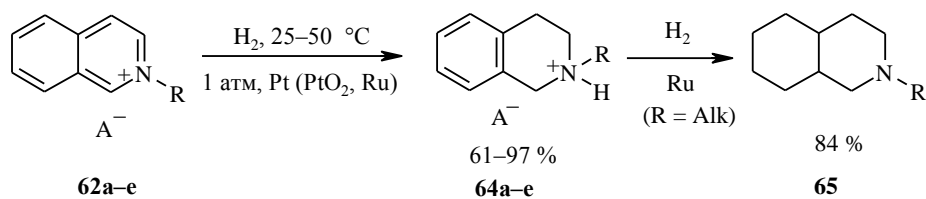
Схему образования последних можно представить через стадию 1,4-гидрирования с последующим присоединением гидроксильной группы по двойной связи:



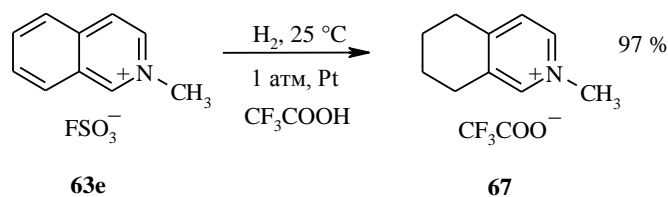
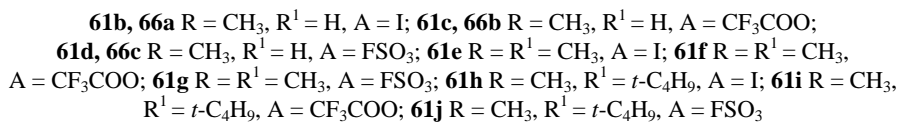
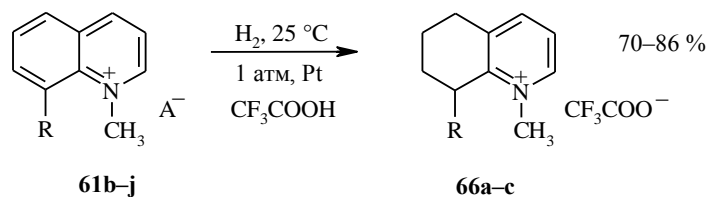
При восстановлении солей хинолиния **61a–j** и изохинолиния **63a–e** в метаноле при 25 °С и атмосферном давлении на платиновом катализаторе или платиновой черни с высокими выходами образуются тетрагидро(изо)хинолины **63, 64**, а на рутениевом – и декагидро-изохинолины **65**, причем гетероароматическое кольцо в выбранных условиях гидрируется легче бензольного [36, 77, 78, 93]:



**61a, 63a** R = R<sup>1</sup> = H, A = I; **61b, 63b** R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = H, A = I; **61c, 63c** R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = H, A = CF<sub>3</sub>COO; **61d, 63d** R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = H, A = FSO<sub>3</sub>; **61e** R = R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, A = I; **61f** R = R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, A = CF<sub>3</sub>COO; **61g** R = R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, A = FSO<sub>3</sub>; **61h** R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, A = I; **61i** R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, A = CF<sub>3</sub>COO; **61j** R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, A = FSO<sub>3</sub>



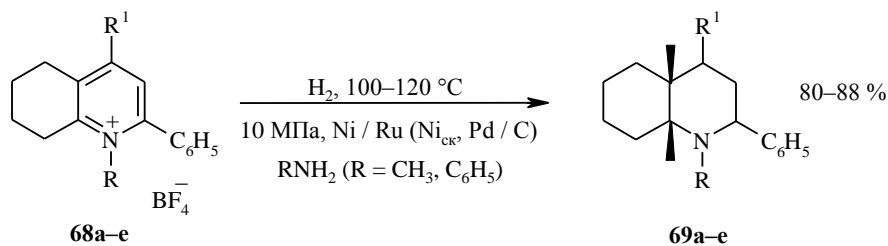
При замене растворителя (метанола на трифторуксусную кислоту) в хинолиниевых и изохинолиниевых солях гидрированию в первую очередь подвергается бензольное кольцо аналогично описанному примеру восстановления соли 4-(3-фенилпропил)пиридиния **5i** и образуются соли 5,6,7,8-тетрагидрохинолиния **66** и -изохинолиния **67** [77]:



В работах [36, 77, 78, 93] довольно широко варьировалась природа аниона (Γ, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, OTs<sup>-</sup>, FSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>), однако выбор аниона или какое-либо его влияние на процесс гидрирования не отмечается. Можно лишь указать, что при гидрогенизации в среде трифторуксусной кислоты наблюдается анионообменная реакция [77].

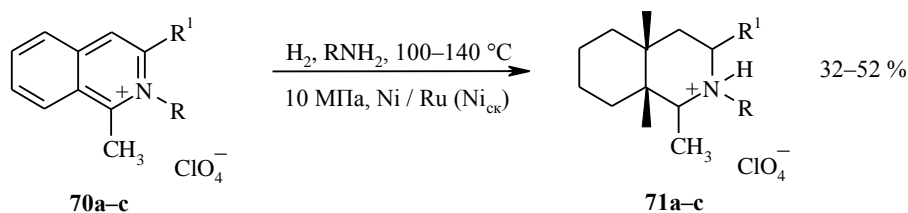
Каталитическое восстановление тетрафторборатов 5,6,7,8-тетрагидрохинолиния **68a-e** приводит к образованию *цис*-декагидрохинолинов **69a-e** с высокими выходами [89–92]:





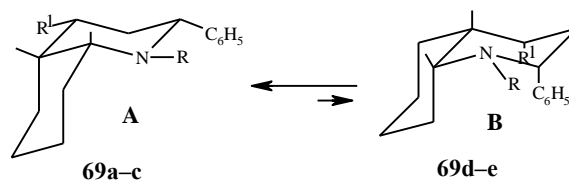
**68a, 69a** R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = H; **68b, 69b** R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; **68c, 69c** R = R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;  
**68d, 69d** R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; **68e, 69e** R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, R<sup>1</sup> = 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Аналогично, перхлораты 5,6,7,8-тетрагидроизохинолиния **70a-c** при восстановлении в тех же условиях (100 °C, 10 МПа) на Ni/Ru превращаются в соответствующие *цис*-декагидроизохинолины **71a-c** [90, 94]:

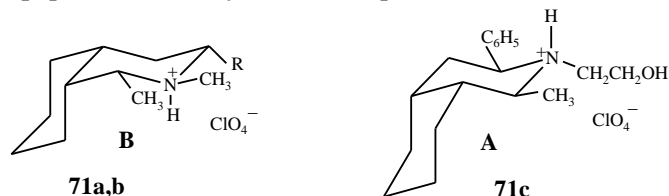


**70a, 71a** R = R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>; **70b, 71b** R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; **70c, 71c** R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

С помощью спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>C определено, что N-метил(фенил)-замещенные декагидрохинолины **69a-c** стабилизированы в конформации **A** [89, 90, 95].

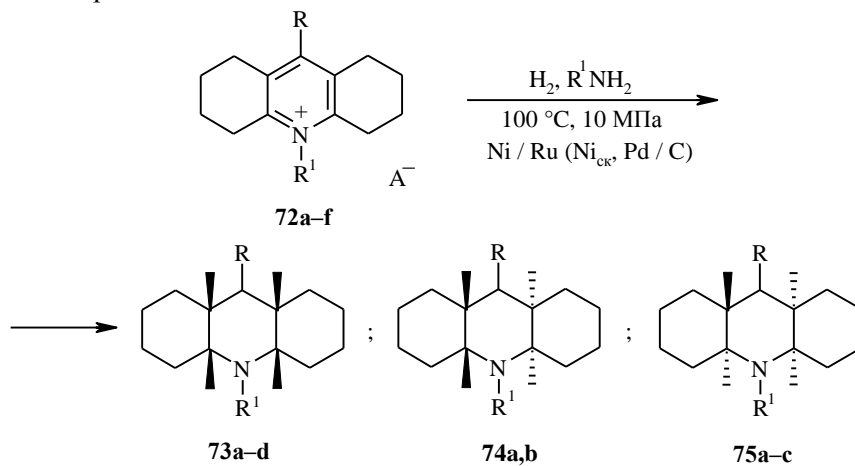


Примечательно также, что в N-(2-гидроксиэтил)замещенных декагидрохинолинах **69d,e**, являющихся по данным спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>C **B**-конформерами, фенильный заместитель при атоме C<sub>(2)</sub> ориентирован аксиально [91, 92]. N-Метилзамещенные *цис*-декагидроизохинолины **71a,b** стабилизированы в конформации **B** [90, 94]. Замена метильного заместителя при атоме азота на 2-гидроксиэтильный приводит к изменению конформации молекулы декагидроизохинолина **71c** [90].



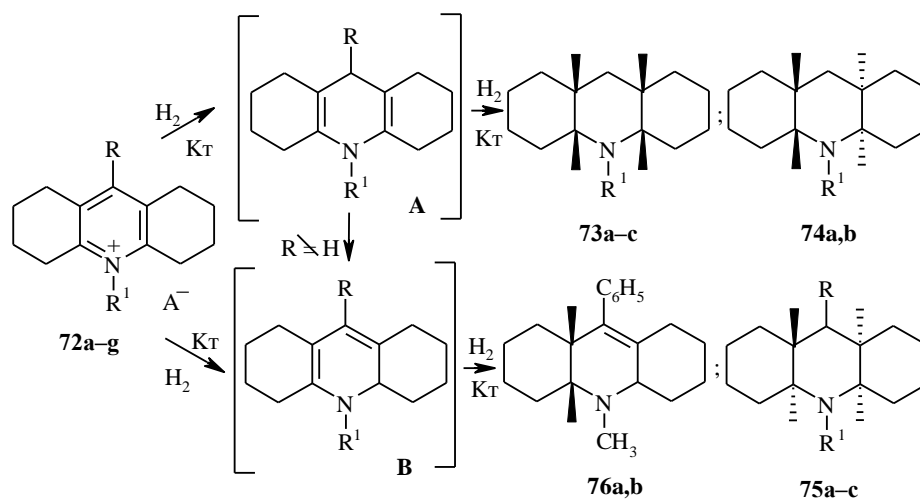
Каталитическое восстановление 10- и 9,10-замещенных солей *сим*-октагидроакридиния **72a-f** (100 °C, 10 МПа) на никеле, модифицированном

рутием, никеле скелетном и Pd/C в присутствии соответствующего амина приводит к различному стереохимическому результату в зависимости от числа и природы замещающих групп [89, 90, 96, 97]. При этом возникают *цис-син-цис-* (**73a-d**), *цис-анти-цис-* (**74a,b**) и *транс-анти-цис-*-пергидроакридины (**75a-c**) в виде индивидуальных изомеров или изомерных смесей:



**72a, 73a** R = H, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, A<sup>-</sup> = I; **72b, 73b, 74a** R = H, R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; **72c, 73c, 74b** R = H, R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-4; **72d, 75a** R = 2-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O, R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-4; **72e, 75b** R = R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, A<sup>-</sup> = BF<sub>4</sub>; **72f, 73d, 75c** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-4. Неуказанные A<sup>-</sup> = ClO<sub>4</sub>

Схему образования гидроакридинов различного стереостроения авторы [90, 97] по аналогии с солями пиридиния [89] представляют через интермедиаты с 1,2- и 1,4-дигидропиридиновой структурой (A, B):

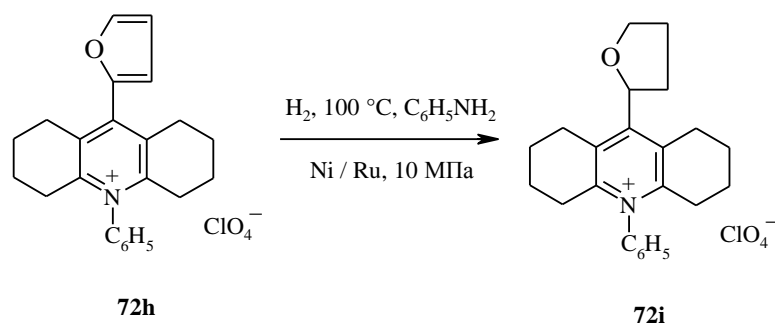


**72g, 76a** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, A<sup>-</sup> = BF<sub>4</sub>; **76b** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-4

Согласно схеме, образование продуктов *цис-цис*-конфигурации **73a-c** происходит в случае незамещенных в положении 9 солей *сим*-октагидроакридиния **72a-c** через интермедиаты A при плоскостной либо реберной

адсорбции и *цис*-присоединении водорода, что характерно для реакций гидрогенизации. *транс-анти-цис*-Пергидроакридины **75a-c** могут возникать лишь из 1,2-дигидропиридинов типа **B**. Вероятно, образование 1,4-дигидропиридиновых интермедиатов **A** происходит при первоначальном присоединении атома водорода по незамещенному  $\gamma$ -положению соли; если же оно занято, более выгодной оказывается  $\alpha$ -атака. Кроме того, при наличии заместителя в положении 9 субстрата нельзя также исключить возможность изомеризации дигидропиридина **A** в соединение **B**. Подтверждением предложенной схемы является стереоизомерный состав продуктов реакции, а также выделение, наряду с пергидроакридинами, продуктов неполного восстановления интермедиатов **B** – додекагидроакридинов **76a,b** [90, 97].

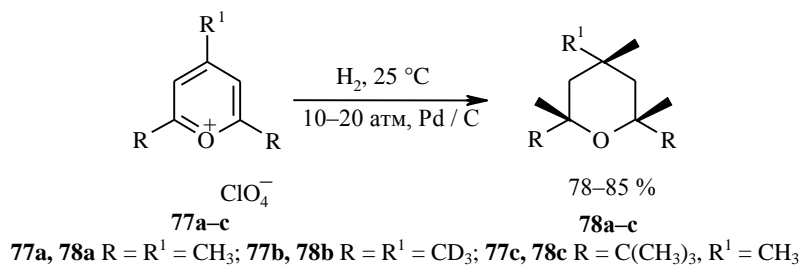
Неожиданный результат получен при гидрогенизации перхлората 10-фенил-9-(2-фурил)-*сим*-октагидроакридиния **72h** [97]. В выбранных условиях происходит избирательное восстановление фуранового цикла с сохранением пиридиниевого кольца:



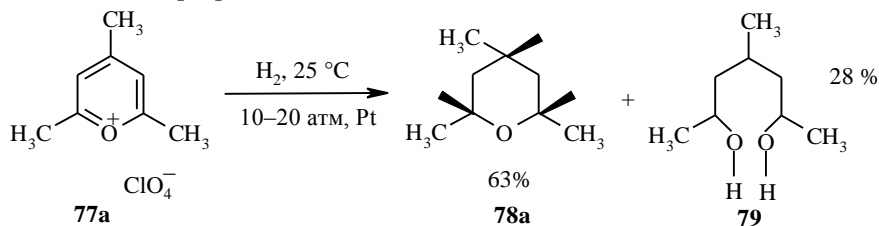
Таким образом, каталитическое восстановление солей пиридиния является перспективным методом получения соединений пиперидинового ряда, причем, варьируя условия реакции (температура, давление, растворитель, катализатор), можно добиться селективного восстановления пиридиниевого цикла либо его заместителей.

## 2. Каталитическое восстановление солей пирилия

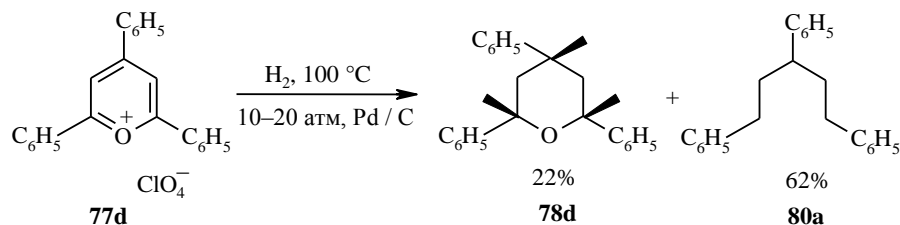
Каталитическое восстановление пирилиевых солей изучено очень мало, имеются лишь единичные работы. В одной из них [98] сообщается о результатах гидрогенизации перхлоратов 2,4,6-триалкил- и 2,4,6-трифенилпирилия. Показано, что в зависимости от условий проведения реакции гидрирование может идти как с сохранением кольца (образование тетрагидропиранов), так и с его раскрытием (образование углеводородов и диолов). В мягких условиях (25 °С, Pd/C, 10–20 атм) перхлораты 2,4,6-триалкилпирилия **77a-c** превращаются в соответствующие тетрагидропираны **78a-c** с выходами 78–85 % [98]. Реакцию проводят в автоклаве с магнитной мешалкой, в качестве растворителя используют водно-эфирную смесь, продукты выделяют с помощью препаративной газожидкостной хроматографии. На основании данных спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  установлено, что возникающие тетрагидропираны имеют *цис*-конфигурацию:



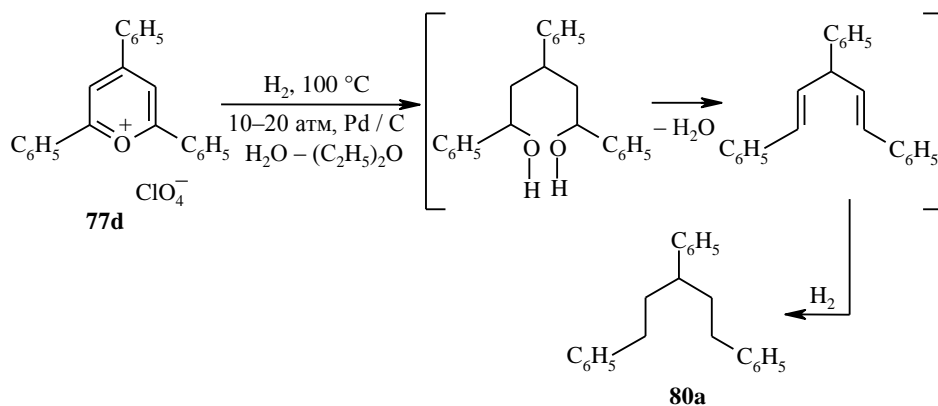
На примере перхлората 2,4,6-триметилпирилия **77a** показано, что при использовании платинового катализатора вместо Pd/C при прочих равных условиях процесс гидрогенизации гетерокольца осложняется его гидролитическим расщеплением с образованием 1,3,5-триметил-1,5-пентандиола **79** [98]:



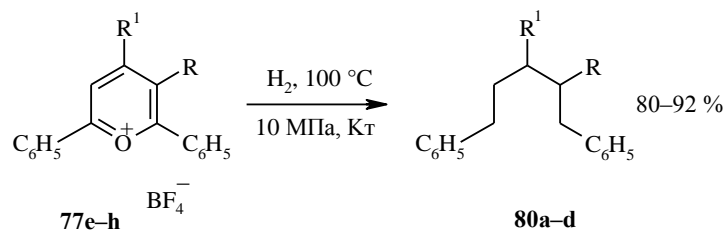
При замене в субстрате алкильных групп на фенильные гидрирование протекает только при повышении температуры до 100 °C, при этом раскрытие пирилиевого кольца становится основным направлением реакции. В составе гидрогенизата обнаружены 1,3,5-трифенилпентан **80** (62 %) и 2,4,6-трифенилтетрагидропиран **78d** (22 %):



Авторы полагают, что в водно-эфирной среде предшественником углеводорода является 1,5-пентандиол – продукт гидролиза гетероцикла, который при 100 °C дегидратируется и далее гидрируется [98]:



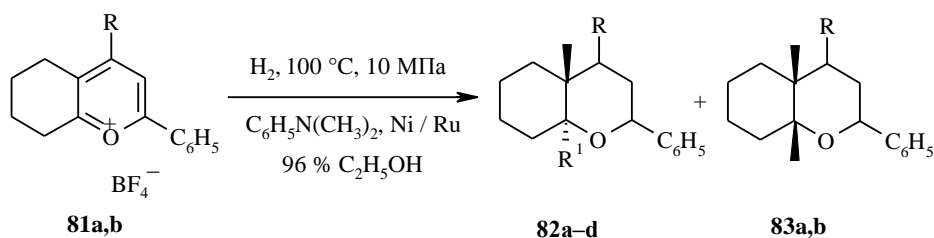
Жирноароматические углеводороды **80a–d** становятся единственными продуктами (выход 80–92 %) при гидрировании тетрафторборатов 2,6-дифенилпирилия **77d–g** на никелевых катализаторах или Pd/C при давлении водорода 7–12 МПа и температуре 40–100 °С. Поскольку в качестве растворителя используется этанол, можно полагать, что их образование – результат гидрогенолиза пирилиевого цикла [90, 99].



**77e, 80b** R = R<sup>1</sup> = H; **77f, 80c** R = H, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>; **77g, 80a** R = H, R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;  
**77h, 80d** R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; Кт = Ni<sub>кр</sub>, Ni/Ru, Pd/C

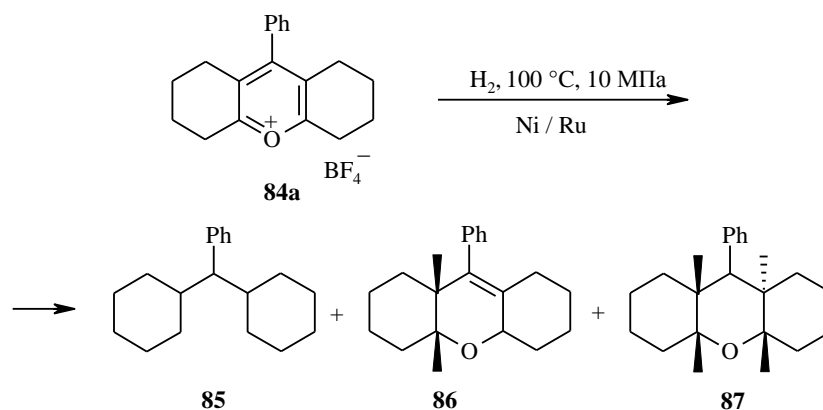
На примере тетрафторбората 2,4,6-трифенилпирилия **77g** изучено влияние на выход 1,3,5-трифенилпентана **80a** температуры, давления водорода и катализатора и установлено, что наилучшие результаты получаются при 100 °С, 10 МПа и использовании в качестве катализатора никеля, модифицированного рутением [90, 99].

При каталитическом восстановлении солей 5,6,7,8-тетрагидрохромилия **81a,b** при 100 °С, начальном давлении водорода 10 МПа на Ni/Ru в этаноле образуется сложная смесь соединений [99]. В присутствии эквимолекулярного количества N,N-диметиланилина в тех же условиях выделены октагидрохромены **82a–d, 83a,b** с *цис*- и *транс*-сочленением карбо- и гетероциклов [90]:



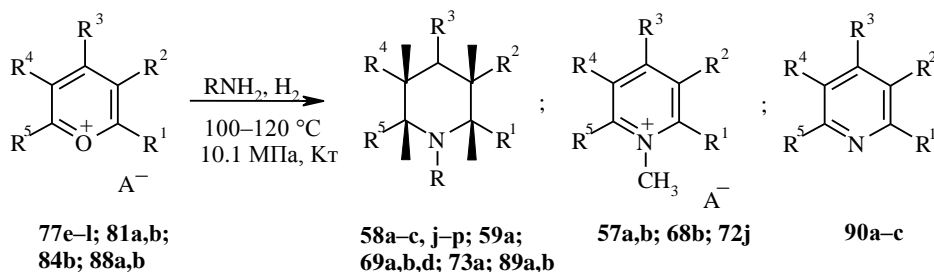
**81a, 82a, 83a** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup> = OH; **81b, 82b, 83b** R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>-4, R<sup>1</sup> = OH;  
**82c** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup> = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; **82d** R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>-4, R<sup>1</sup> = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

При гидрогенизации тетрафторбората 9-фенил-*сим*-октагидроксантилия **84a** соответствующий углеводород **85** выделен с выходом 18 %, а основными продуктами реакции были гидроксантиены **86, 87** с суммарным выходом 51 % [90, 99].



Различное поведение полифенилалкилзамещенных солей пирилия **77e-h** и конденсированных систем **81a,b**, **84a** при гидрогенизации в одинаковых условиях (100 °C, 10 МПа, 96 % этанол, Ni/Ru) можно объяснить лабильностью связи С–О в системах, в которых кислород связан с атомом углерода бензильного типа, что согласуется с данными работы [38]. Гидроксантины более устойчивы к гидрогенолизу, так как не содержат лабильной С–О связи, поэтому фенилдициклогексилметан **85** образуется с выходом лишь 18 %.

Среди реакций солей пирилия, протекающих в условиях гетерогенного катализа, следует выделить восстановительное аминирование. Авторами [92, 95, 100, 101] изучено каталитическое гидроаминирование солей пирилия **77**, **81** и их конденсированных аналогов **84**, **88** при 100–120 °C, начальном давлении водорода 10.1 МПа на скелетном никеле или никеле, промотированном рутением, в метаноле или этаноле. В качестве аминирующих агентов использовались аммиак, метиламин, анилин и этаноламин в мольном соотношении соль пирилия : амин 1:2.



**77e-l; 81a,b;**  
**84b; 88a,b**

**58a-c, j-p; 59a;**  
**69a,b,d; 73a; 89a,b**

**57a,b; 68b; 72j**

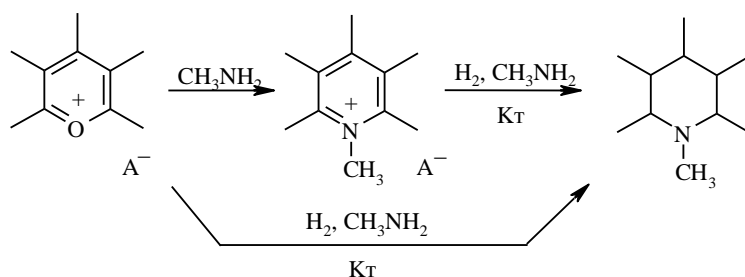
**90a-c**

**58l, 90a** R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = R<sup>5</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; **58j, 77i** R = R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>5</sup> = CH<sub>3</sub>; **58k** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>5</sup> = CH<sub>3</sub>; **58m** R = R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = R<sup>5</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; **58n, 77k** R = R<sup>5</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; **58o** R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH, R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>5</sup> = CH<sub>3</sub>; **58p, 77l** R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>5</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; **72j** R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> + R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> + R<sup>5</sup> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-; **77j** R<sup>1</sup> = R<sup>5</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = CH<sub>3</sub>; **84b** R<sup>1</sup> + R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> + R<sup>5</sup> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-; **88a, 89a** R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>4</sup> + R<sup>5</sup> = 2,3-(3,4-дигидронафто); **88b, 89b** R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>3</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-3,4, R<sup>4</sup> + R<sup>5</sup> = 2,3-(3,4-дигидронафто), A<sup>-</sup> = CF<sub>3</sub>COO-; **90b** R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>5</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; **90c** R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>4</sup> + R<sup>5</sup> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-.  
Неуказанные R = H, A<sup>-</sup> = BF<sub>4</sub>. КТ = Ni<sub>ск</sub>, Ni/Ru

При гидрометиламинировании тетрафторборат 2,6-дифенилпирилия **77e**, его метил- и диметилгомологи **77f,j**, а также 2-алкилпирилиевые соли **77i,k,l**, **81a,b**, **84b** с высокими выходами (71–83 %) превращаются в соответствующие замещенные пиперидины **58c,j,l-n,p**, **59a**, **69a,b**, **73a**

[95, 100, 101]. Введение фенильного заместителя в положение 4 приводит к снижению выхода пиперидиновых оснований **58a,b,n-p**, **69b,d** до 46–57 % и образованию наряду с ними солей пиридиния **57a,b**, **68b** с выходами 26–62 %. Избегать примеси последних позволяет увеличение температуры до 120 °С [95].

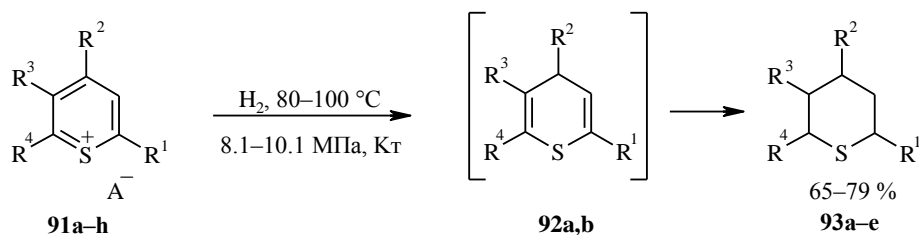
Гидрофениламинирование солей пирилия протекает успешно лишь при отсутствии в  $\alpha$ -положении субстрата арильных заместителей. Под действием аммиака катионы пирилия **77e,g** в условиях реакции рециклизуются в пиридиновые основания **90a,b** [95]. Схема образования пиперидиновых оснований из солей пирилия в условиях "восстановительной рециклизации" включает возникновение пиридиниевых интермедиатов с их последующим восстановлением [95]:



С помощью спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  установлено, что гидроаминирование пирилевых солей протекает стереоселективно с образованием *цис*-изомеров пиперидиновых оснований [92, 95, 101].

### 3. Каталитическое восстановление солей тиопирилия

В работах [31, 102, 103] исследовано восстановление солей тиопирилия **91a-f** и тиохромилия **91g,h** в присутствии катализаторов на основе металлов платиновой группы ( $\text{PtO}_2$ , Pd/C, Rh/C, PdS/C, PdS/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в различных условиях, в результате чего с высокими выходами (65–79 %) получены замещенные тиациклогексаны и тиадекалины **93a-e**:

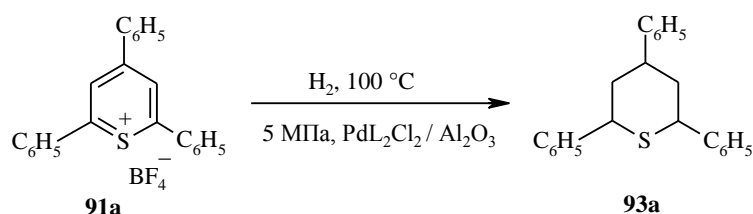


**91a, 92a, 93a**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{C}_6\text{H}_5$ ; **91b**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{A} = \text{Cl}^-$ ;  
**91c**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{A} = \text{CF}_3\text{COO}^-$ ; **91d**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{A} = \text{I}^-$ ;  
**91e, 93b**  $\text{R}^1 = \text{R}^4 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ ;  
**91f, 93c**  $\text{R}^1 = \text{R}^4 = \text{C}_6\text{H}_5$ ; **91g, 93d**  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^3 + \text{R}^4 = -(\text{CH}_2)_4-$ ;  
**91h, 92b, 93e**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^3 + \text{R}^4 = -(\text{CH}_2)_4-$ .  
 Неуказанные  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{A} = \text{BF}_4^-$ . Кт =  $\text{PtO}_2$ , Pd/C, Rh/C, PdS/C, PdS/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

Гидрирование проводилось во вращающемся стальном автоклаве в этаноле. Методом ЯМР  $^1\text{H}$  установлено, что тиациклогексаны имеют *цис*-конфигурацию [103]. В результате проведенных исследований [102, 103] подобраны условия процесса гидрирования солей тиопирилия и их

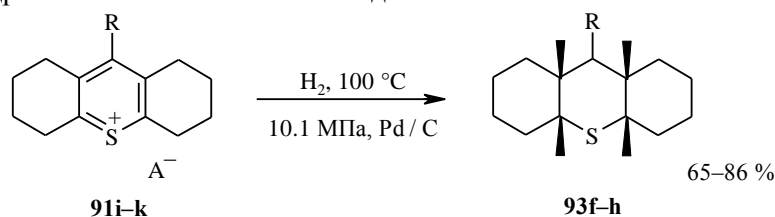
конденсированных аналогов, позволяющие с высокими выходами получать насыщенные циклические сульфиды: температура 100–110 °С, начальное давление водорода 10.1 МПа, катализатор 10 % Pd/C в весовом соотношении субстрат : Pd 10:2. Установлено значительное влияние аниона соли на процесс гидрирования: при его изменении в ряду  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{I}^-$  в идентичных условиях восстановления выход насыщенных сульфидов снижается, а количество катализатора, необходимое для полного восстановления гетерокольца, возрастает. Каталитическое восстановление тиопирилиевых солей протекает через стадию образования 4Н-тиопиранов, подтверждением чему может служить выделение 2,4,6-трифенилтиопирана **92a** с выходом 70 % при гидрировании соответствующей соли тиопирилия **91a** в мягких условиях (30 °С, начальное давление водорода 4 МПа) [102, 103].

В качестве катализаторов гидрогенизации тиопирилиевых солей использованы также комплексы палладия состава  $\text{PdL}_2\text{Cl}_2$ :



При этом процесс восстановления протекает при давлении водорода 5 МПа, рН среды ~6, в диоксане или этаноле, причем на восстановление соли до сульфида расходуется в два раза меньше металла. Однако успешное гидрирование соли до целевого тиациклогексана может быть достигнуто лишь при условии идентичности последнего лиганда комплекса [103].

Каталитическое восстановление солей *сим*-октагидротиоксантилия **91i–k** протекает стереоселективно с образованием *цис-син-цис*-изомеров пергидротиоксантенов **93f–h** с выходами 65–86 %:



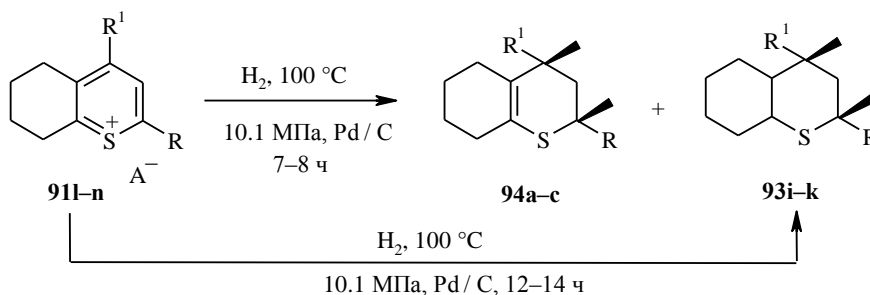
**91i, 93f** R = H, A =  $\text{BF}_4^-$ ; **91j, 93g** R =  $\text{CH}_3$ , A =  $\text{BF}_4^-$ ; **91k, 93h** R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , A =  $\text{SbCl}_6^-$

Стереохимия продуктов реакции установлена с помощью спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  [31, 103].

При гидрогенизации солей тиопирилия, в отличие от солей пирилия, продукты раскрытия кольца не образуются, что, по-видимому, объясняется большей стабильностью связи C–S по сравнению со связью C–O в сильноокислых средах.

В работе [30] исследована стереохимия замещенных пергидротиохроманов **93i–k** и октагидротиохроменов **94a–c**, полученных при каталитическом восстановлении солей 5,6,7,8-тетрагидротиохромилия **91l–n**:





**911, 93i, 94a** R = 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, A = BF<sub>4</sub><sup>-</sup>; **91m, 93j, 94b** R = 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  
 A = CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>; **91n, 93k, 94c** R = R<sup>1</sup> = 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, A = CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>

Октагидротиохромены *цис*-конфигурации **94a-c** были выделены с выходами 38–48 % через 7–8 ч после начала реакции; при этом в гидrogenизате в небольшом количестве (5–20 %) присутствовали соответствующие пергидротиохромены **93i-k**. Этот факт свидетельствует о том, что октагидротиохромены являются интермедиатами гидрирования солей тиохромиллия. Декагидротиохромены **93i-k** также имеют *цис*-конфигурацию и образуются с выходами 42–56 % через 12–14 ч после начала реакции. Выход продуктов гидrogenизации тетрафторборатов тиохромиллия несколько выше, чем соответствующих трифторацетатов.

Представленный в обзоре материал и результаты собственных исследований авторов свидетельствуют о том, что в изучении каталитического восстановления гетероциклических ониевых соединений – солей пиридиния, пирилия, тиопирилия – особенно в последние годы достигнуты определенные успехи. Прежде всего выявлены широкие возможности этого метода в синтезе насыщенных гетероциклов ряда пиперидина, тетрагидропирана, тиациклогексана и их конденсированных аналогов; возможности получения этим способом термодинамически наименее стабильных изомеров *цис*-типа, что особенно важно при стереонаправленном синтезе гетероциклов заданного строения, в том числе близких природным и практически значимых. Кроме того, варьирование в широких пределах условий реакций и природы катализатора позволяет проводить селективное восстановление гетерокольца и замещающих групп, а в случае пирилиевых солей – и расщепление гетероцикла с образованием жирноароматических углеводов и 1,5-диолов. Данные, представленные в обзоре, демонстрируют перспективность рассмотренного метода и свидетельствуют о целесообразности его дальнейшего изучения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Volke, J. Urban, V. Volkeova, *Electrochim. Acta*, **39**, 2049 (1994).
2. Г. В. Лукова, Е. П. Олехнович, М. Е. Клецкий, А. А. Бумбер, А. Д. Гарновский, *Изв. АН. Сер. хим.*, 690 (1999).
3. U. Eisner, J. Kuthan, *Chem. Rev.*, **72**, 1 (1972).
4. A. T. Balaban, C. Bratu, C. N. Rentea, *Tetrahedron*, **20**, 265 (1964).
5. Н. Т. Берберова, Г. Н. Дорофеев, О. Ю. Охлобыстин, *ХГС*, 318 (1977).
6. S. M. M. Elschafie, A. A. Abd-Elgaber, *Z. Phys. Chem.*, **268**, 1049 (1987).
7. G. A. Reynolds, J. A. Van Allan, T. H. Reagan, *J. Org. Chem.*, **32**, 3772 (1967).
8. A. T. Balaban, G. Mihai, C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron*, **18**, 257 (1962).
9. D. D. Tanner, A. Kharrat, *J. Org. Chem.*, **53**, 1646 (1988).

10. A. Nuvole, G. Paglietti, R. Sanna, M. R. Acheson, *J. Chem. Res. Synop.*, 356 (1984).
11. J. G. Keay, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **39**, 2 (1986).
12. T.-S. Balaban, A. T. Balaban, *Tetrah. Lett.*, **28**, 1341 (1987).
13. O. Cervinka, O. Kriz, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **30**, 1700 (1965).
14. L. R. Gizzi, M. M. Joulie, *Tetrah. Lett.*, 3117 (1969).
15. Л. Г. Юдин, А. Н. Кост, Ю. А. Берлин, А. Э. Шипов, *ЖОХ*, **27**, 3021 (1957).
16. Yung-Sing Wong, C. Marazano, D. Gnecco, C. Das Bhupesh, *Tetrah. Lett.*, **35**, 707 (1994).
17. М. Д. Машковский, *Лекарственные средства*, Медицина, Москва, 1986.
18. Р. С. Варганян, *Хим.-фарм. журн.*, **18**, 1294 (1984).
19. J. W. Daly, H. M. Garraffo, T. F. Spande, *The Alkaloids*, Acad. Press, New York, 1993.
20. D. L. Comins, R. S. Al-awar, *J. Org. Chem.*, **60**, 711 (1995).
21. Ю. А. Баскаков, *Журн. ВХО им. Д.И.Менделеева*, **29**, 22 (1984).
22. В. М. Андреев, А. И. Бибичева, Н. Д. Антонова, *ЖОрХ*, **11**, 166 (1975).
23. S. Matsubara, S. Iwai, US Pat. 4145338; *РЖХим*, 20Т60П (1979).
24. Н. Кацуки, М. Абэ, М. Маватару, М. Игараму, Заявка Яп. №58-157815; *РЖХим*, 11С421П (1984).
25. Е. Н. Караулова, в кн. *Получение и свойства органических соединений серы*, Ред. Л. И. Беленький, Химия, Москва, 1998, 289.
26. М. А. Ряшенцева, Н. С. Простаков, *ХГС*, 1443 (1992).
27. М. А. Ряшенцева, *Успехи химии*, **67**, 175 (1998).
28. E. L. Eliel, M. Manoharan, K. M. Pietrusiewicz, K. D. Hargrave, *Org. Magn. Reson.*, **21**, 94 (1983).
29. Л. М. Юдович, Н. С. Смирнова, Г. И. Рыбина, О. В. Брюханова, В. Г. Харченко, *ЖОрХ*, **23**, 2333 (1987).
30. С. К. Клименко, Т. И. Тырина, Н. Н. Сорокин, *ХГС*, 614 (1987).
31. В. Г. Харченко, Л. М. Юдович, О. А. Боженова, А. Д. Шебалдова, *ХГС*, 1187 (1987).
32. Г. В. Гришина, В. М. Потапов, *ХГС*, 579 (1987).
33. Т. Г. Николаева, П. В. Решетов, А. П. Кривенько, *ХГС*, 867 (1997).
34. *Химия пяти-, шестичленных N-, O-содержащих гетероциклов*, ред. А. П. Кривенько, Изд-во Сарат. ун-та, Саратов, 1997.
35. F. Potmischil, H. Kalchhauser, *Magn. Reson. Chem.*, **32**, 563 (1994).
36. T. S. Hamilton, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 2260 (1928).
37. E. V. Maxted, A. G. Walker, *J. Chem. Soc.*, 1093 (1948).
38. P. N. Rylander, *Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis*, Acad. Press, Orlando, 1979.
39. Й. Утияма, М. Саваки, С. Како, Т. Цукихаси, Заявка Яп. №54-66684; *РЖХим*, 4Н199П (1980).
40. М. И. Ушаков, Е. В. Яковлева, *ЖОХ*, **7**, 753 (1937).
41. М. И. Ушаков, М. И. Иванова, Н. Ф. Кошелева, *ЖОХ*, **8**, 1870 (1938).
42. М. И. Ушаков, М. Ш. Промыслов, *ЖОХ*, **17**, 1015 (1947).
43. W. Dietrich, K. Schulze, M. Muhlstadt, *J. prakt. Chem.*, **319**, 799 (1977).
44. I. N. Duling, C. C. Price, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 578 (1962).
45. Н. Е. Григорьева, И. К. Гинце, Т. А. Любницкая, *ЖОХ*, **30**, 1031 (1960).
46. Н. Е. Григорьева, А. Б. Оганьсян, И. А. Мыш, *ЖОХ*, **27**, 1565 (1957).
47. R. E. Lyle, G. H. Warner, D. A. Nelson, *Bol. Soc. Quim. Peru*, **31**, 89 (1965); *Chem. Abstr.*, **64**, 19548 (1966).
48. N. Sugimoto, H. Kugita, *J. Pharm. Soc. Jpn.*, **73**, 66 (1953); *РЖХим*, 491 (1955).
49. R. E. Lyle, S. A. Leone, H. J. Troscianiec, G. H. Warner, *J. Org. Chem.*, **24**, 330 (1959).
50. L. H. Sternbach, S. Kaiser, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2215 (1952).
51. C.A. Grob, E. Renk, *Helv. Chim. Acta*, **37**, 1672 (1954).
52. C.A. Grob, E. Renk, *Helv. Chim. Acta*, **37**, 1689 (1954).
53. R. E. Lyle, E. F. Perlowski, H. J. Troscianiec, G. G. Lyle, *J. Org. Chem.*, **20**, 1761 (1955).
54. K. Hohenlohe-Oehringen, *Monatsh. Chem.*, **93**, 586 (1962).
55. M. Kawazu, T. Kanno, S. Saito, *J. Med. Chem.*, **15**, 914 (1972).
56. J. Sam, US Pat. 3862937; *РЖХим*, 22О48П (1975).
57. N. Sugimoto, S. Oshiro, Jpn. Pat. 2377; *Chem. Abstr.*, **51**, 14827 (1957).
58. E. Wenkert, B. Wickberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1580 (1965).
59. E. Wenkert, K. G. Dave, F. Haglid, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5461 (1965).
60. E. Wenkert, K. G. Dave, F. Haglid, R. G. Lewis, T. Oishi, R. V. Stevens, M. Terashima, *J. Org. Chem.*, **33**, 747 (1968).

61. E. Wenkert, *Acc. Chem. Res.*, **1**, 78 (1968).
62. J. Thesing, H. Ramloch, C. Willersinn, F. Funk, *Angew. Chem.*, **68**, 387 (1956).
63. C. Schopf, G. Herbert, R. Rausch, G. Schroder, *Angew. Chem.*, **69**, 391 (1957).
64. N. A. Hughes, H. Rapoport, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1604 (1958).
65. J. Thesing, W. Festag, *Experientia*, **15**, 127 (1959).
66. E. Schlittler, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta*, **33**, 1463 (1950).
67. H. Schwarz, E. Schlittler, *Helv. Chim. Acta*, **34**, 629 (1951).
68. E. Schlittler, H. Schwarz, F. Bader, *Helv. Chim. Acta*, **35**, 271 (1952).
69. A. Le Hir, R. Goutarel, M.-M. Janot, *Compt. rend.*, **235**, 63 (1953).
70. T. M. Sharp, *J. Chem. Soc.*, 1353 (1938).
71. L. Chevolut, H.-P. Husson, *J. Heterocycl. Chem.*, **15**, 1509 (1978).
72. D. R. Howton, D. R. V. Golding, *J. Org. Chem.*, **15**, 1 (1950).
73. L. Chevolut, H.-P. Husson, P. Potier, *Tetrahedron*, **31**, 2491 (1975).
74. H.-P. Husson, K. Bannai, R. Freire, B. Mompon, *Tetrahedron*, **34**, 1363 (1978).
75. G. Scheuing, L. Winterhalder, *Lieb. Ann. Chem.*, **473**, 126 (1929).
76. R. T. Shuman, P. L. Ornstein, J. W. Paschal, P. D. Gesellchen, *J. Org. Chem.*, **55**, 738 (1990).
77. M. Honel, F. W. Vierhapper, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 2607 (1982).
78. F. N. Hayes, L. C. King, D. E. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2527 (1956).
79. D. Lednicer, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4449 (1957).
80. Т. А. Ягудеев, Е. И. Байшиганов, С. И. Бажбенова, Г. М. Джакияев, А.с. СССР 740767; *РЖХим*, 22О114П (1980).
81. M. Lounasmaa, T. Tamminen, R. Jokela, *Heterocycles*, **23**, 1735 (1985).
82. A. P. Gray, W. L. Archer, E. E. Spinner, C. J. Cavallito, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3805 (1957).
83. J. A. Gautier, R. Epsztein, M. Olomucki, *Compt. rend.*, **237**, 1533 (1953).
84. C. F. Koelsch, J. J. Carney, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2285 (1950).
85. A. P. Dobbs, K. Jones, K. T. Veal, *Tetrah. Lett.*, **38**, 5383 (1997).
86. E. Peichl, T. Kappe, *Arch. Pharm.*, **317**, 946 (1984).
87. T. Kappe, M. Hariri, E. Pongratz, *Monatsh. Chem.*, **112**, 1211 (1981).
88. G. Fukata, T. Itoh, S. Mataka, M. Tashiro, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 327 (1988).
89. П. В. Решетов, С. А. Рожнова, А. П. Кривенько, *ХГС*, 68 (1994).
90. Р. В. Селлер, Дис. канд. хим. наук, Саратов, 2000.
91. А. Г. Голиков, П. В. Решетов, А. П. Кривенько, *ХГС*, 851 (1997).
92. А. Г. Голиков, Дис. канд. хим. наук, Саратов, 2000.
93. Х. Окадзаки, Р. Тамура, Х. Вада, К. Ониси, К. Соэси, Заявка Яп. 61-275269; *РЖХим*, 13О68П (1988).
94. Р. В. Селлер, Е. В. Никиташин, П. В. Решетов, А. П. Кривенько, в кн. *Химия: Состояние и перспективы научных исследований на пороге третьего тысячелетия*, Изд-во Сарат. ун-та, Саратов, 1999.
95. П. В. Решетов, О. В. Федотова, А. П. Кривенько, В. Г. Харченко, *ХГС*, 608 (1990).
96. П. В. Решетов, Р. В. Селлер, А. П. Кривенько, *ХГС*, 1279 (1997).
97. Р. В. Селлер, П. В. Решетов, Т. С. Селлер, А. П. Кривенько, *ХГС*, 1108 (2000).
98. G. Mihai, T.-S. Balaban, *Z. Naturforsch.*, **41b**, 502 (1986).
99. П. В. Решетов, Р. В. Селлер, А. П. Кривенько, *ХГС*, 614 (1998).
100. А. П. Кривенько, О. В. Федотова, П. В. Решетов, В. Г. Харченко, *ХГС*, 1652 (1984).
101. П. В. Решетов, А. П. Кривенько, Е. И. Бореко, Г. В. Владыко, Л. В. Коробченко, *Хим.-фарм. журн.*, **12**, 614 (1990).
102. В. Г. Харченко, О. А. Боженова, А. Д. Шебалдова, *ЖОрХ*, **18**, 2435 (1982).
103. О. А. Боженова, Автореф. дис. канд. хим. наук, Саратов, 1984.

Саратовский государственный  
университет им. Н. Г. Чернышевского,  
Саратов 410026, Россия  
e-mail: seller@ns.ssu.runnet.ru

Поступило в редакцию 23.09.99  
После доработки 15.02.01