

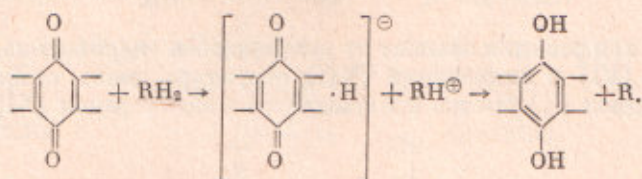
УДК 541.427+547.567

ХИМИЯ

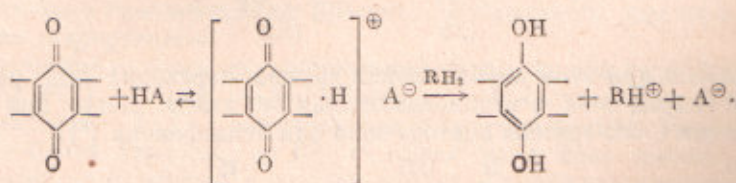
Н. М. ЛОЙМ, З. Н. ПАРНЕС, И. И. БРУНОВЛЕНСКАЯ,
член-корреспондент АН СССР Д. Н. КУРСАНОВ

ИОННОЕ ГИДРИРОВАНИЕ *n*-ХИНОНОВ

Продолжая исследование реакции ионного гидрирования карбонильной группы, мы изучили поведение ряда *n*-хинонов при действии на них протона трифторуксусной кислоты и гидрид-иона триэтилсилана. Хорошо известна дегидрирующая способность хинонов, связанная с легкостью их перехода в соответствующие диоксибензолы. В качестве промежуточной стадии этой реакции в ряде случаев предполагается гидридное перемещение от молекулы донора водорода к хинону (¹):



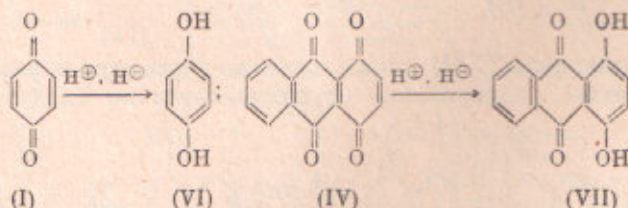
Это положение подтверждается тем, что в ряде случаев дегидрирование под действием хинонов катализируется донорами протонов (²):



На основании этого следовало ожидать, что *n*-хиноны под действием триэтилсилана и трифторуксусной кислоты будут гидрироваться.

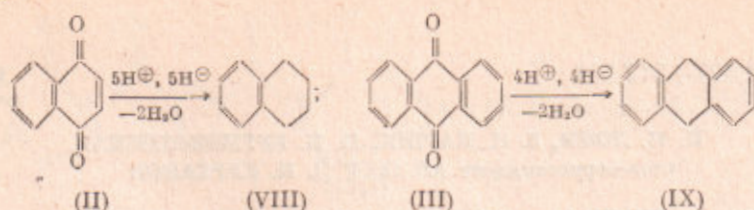
Действительно, нами было найдено, что *n*-бензохинон (I), 1,4-нафтохинон (II), 9,10-антрахинон (III), хинизаринхинон (IV) и 1,4-диметокси-9,10-антрахинон (V) вступают в реакцию ионного гидрирования, однако направление и глубина процесса зависят от строения исходного хинона.

n-Бензохинон (I) и хинизаринхинон (IV) при взаимодействии с триэтилсиланом и трифторуксусной кислотой превращаются соответственно в гидробензохинон (VI) и хинизарин (VII).

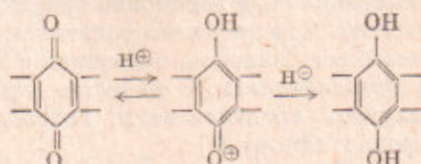


В противоположность этим хинонам, нафтохинон (II) и 9,10-антрахинон (III) гидрируются с образованием гидроароматических соединений. При

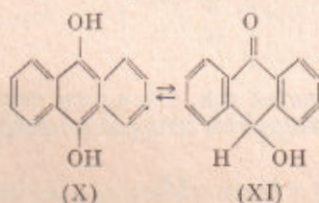
этом из II образуется тетралин (VIII), а III дает 9,10-дигидроантрацен (IX):



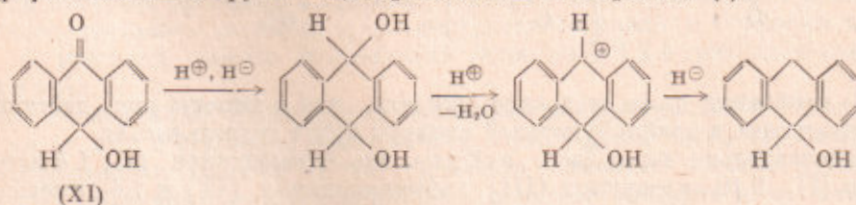
Несмотря на различие конечных продуктов гидрирования изученных *n*-хинонов, первой фазой реакции во всех случаях, по-видимому, является образование соответствующих гидрохинонов:



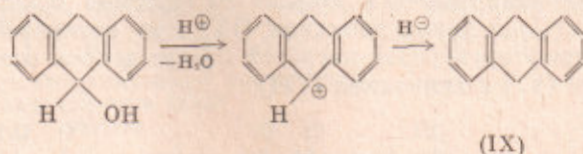
Дальнейший ход реакции зависит от устойчивости гидрохинона. Для гидробензохинона (VI) и хинизарина (VII) структура диола стабильна, тогда как антрацендиол (X) быстро превращается в оксантранол (XI) ⁽²⁾:



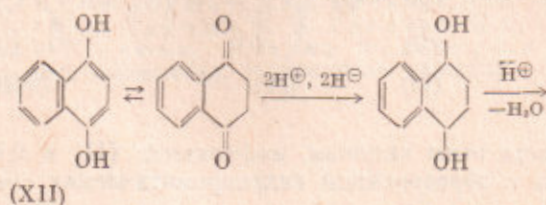
Образующаяся при этом карбонильная группа переходит под действием протона и гидрид-иона в метиленовую, как это имеет место при ионном гидрировании С=О-группы ацетофенона или бензофенона ⁽⁴⁾:

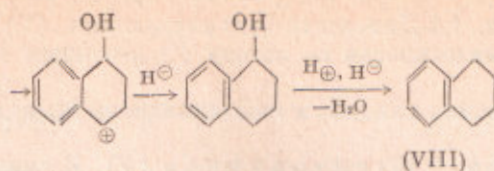


Гидрирование второй гидроксильной группы проходит подобным образом:



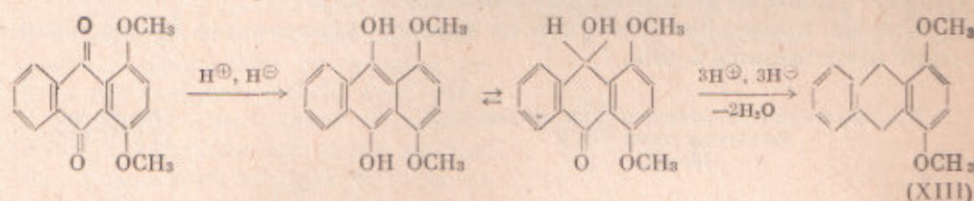
Для нафталиндиола (XII) также известно таутомерное равновесие ⁽³⁾. Поэтому, вероятно, гидрирование осуществляется по следующей схеме:





Возможность протекания такого процесса была подтверждена нами при изучении поведения в реакции ионного гидрирования заведомого 1,4-нафталидидиола (XII). Оказалось, что при этом действительно образуется тетралин (VIII).

Кажется неожиданным, что хинондная группировка хинизарина (VII) неспособна к ионному гидрированию. Для выяснения причины этого явления мы ввели в реакцию диметилловый эфир хинизарина, т. е. 1,4-диметокси-9,10-антрахинон (V). Анализ продуктов реакции показал, что хинондное кольцо соединения V взаимодействует с протоном трифторуксусной кислоты и гидрид-ионом триэтилсилана, в результате чего образуется 1,4-диметокси-9,10-дигидроантрацен (XIII):



На основании различия в поведении хинизарина (VII) и диметоксинантрахинона (V) мы предположили, что внутримолекулярная водородная связь в хинизарине⁽⁶⁾ сильно понижает основность его карбонильных групп, что препятствует присоединению протона, необходимого для начала реакции ионного гидрирования.

В отличие от ионного гидрирования карбонильной группы альдегидов и кетонов^(1, 7), которое гладко протекает при соотношении карбонил : силан : кислота — 1 : 2 : 3, гидрирование *n*-хинонов требует значительно большего избытка кислоты: до 10—15 молей на 1 моль хинона. Реакция с хинонами, по-видимому, включает стадию образования комплекса хинон — гидрохинон, что мы и наблюдали в случае I и II. Резкое увеличение кислотности среды, вероятно, способствует разложению комплекса на компоненты, что дает возможность довести реакцию до конца.

n-Бензохинон (I), 1,4-нафтохинон (II), 9,10-антрахинон (III) и хинизаринхинон (IV) перекристаллизовывали из спирта до постоянной тем-

Таблица 1*

Реакция ионного гидрирования *n*-хинонов и 1,4-нафталидидиола с $\text{HSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и CF_3COOH при 60—65°

Соединение	Продолжительность, час.	мол. соотношение в-во : силан : кислота	Продукт реакции	Выход, %
Бензохинон (I)	1	1 : 1,5 : 13	Гидрохинон (VI)	98
Нафтохинон (II)	10	1 : 5 : 26	Тетралин (VIII)	60
Антрахинон (III)	20	1 : 5 : 20	9,10-Дигидроантрацен (IX)	54
Хинизаринхинон (IV)	0,5	1 : 10 : 20	Хинизарин (VII)	99
1,4-Диметокси-9,10-антрахинон (V)	20	1 : 4 : 10	1,4-Диметокси-9,10-дигидроантрацен (XIII)*	50
1,4-Нафталидиол	8	1 : 4 : 20	Тетралин (VIII)	50

* Впервые получен в настоящей работе.

пературы плавления. 1,4-Диметокси-9,10-антрахинон (V) получен по ⁽⁸⁾, 1,4-нафталиндииол синтезирован по методу ⁽⁹⁾ и очищен возгонкой (т. пл. 195—196° С).

Ионное гидрирование хинонов и нафталиндииола проводили в атмосфере аргона.

1,4-Диметокси-9,10-антрахинон (V). К смеси 0,015 мол. V и 0,06 мол. силана прикапывали 0,150 мол. кислоты. Реакционную массу нагревали в течение 20 час. при 60°, затем разбавляли водой и экстрагировали хлороформом. Органический слой промывали 2 N HCl и нейтрализовали раствором соды. Остаток, после удаления из хлороформенного раствора фракции, кипящей ниже 120° при 17 мм, перекристаллизовали из спирта. При этом получен 1,4-диметокси-9,10-дигидроантрацен (XIII) с т. пл. 92—93°. Выход 50%. Анализ дал формулу $C_{18}H_{16}O_2$, что согласуется с вычисленным.

Спектр я.м.р.: синглет при 3,766 (интенсивность 3) — протоны метоксильных групп; синглет 3,87 (2) — метиленовые протоны; синглет 6,49 (1) — протоны тетразамещенного бензольного ядра и мультиплет 7,96 (2) — протоны дизамещенного бензольного ядра.

Условия проведения и результаты ионного гидрирования других соединений представлены в табл. 1.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступила
13 VIII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. М. Джекман, Успехи органической химии, **2**, М., 1964, стр. 328. ² E. A. Brande, L. M. Jackman, R. P. Linstead, J. Chem. Soc., 1954, 3548. ³ R. Gill, H. Stonehill, J. Chem. Soc., 1952, 1857. ⁴ Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес и др., Tetrahedron, **23**, 2235 (1967). ⁵ R. Thomson, J. Chem. Soc., 1950, 1737. ⁶ Д. Н. Шигорин, Н. С. Докунихин, ЖФХ, **29**, 1958 (1955). ⁷ Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес и др., ДАН, **179**, 1106 (1968). ⁸ L. A. Wiles, J. Chem. Soc., 1952, 1358. ⁹ F. Raschig, J. prakt. Chem., (2) **62**, 32 (1900).