

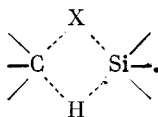
УДК 547.32+547.539

ХИМИЯ

З. Н. ПАРНЕС, М. И. КАЛИНКИН, В. А. ЦЫРЯПКИН,
Р. Ф. ХАМИТОВА, член-корреспондент АН СССР Д. Н. КУРСАНОВ

О МЕХАНИЗМЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БЕНЗИЛЬНЫХ И ЦИКЛОГЕКСИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ С ГИДРИДАМИ КРЕМНИЯ

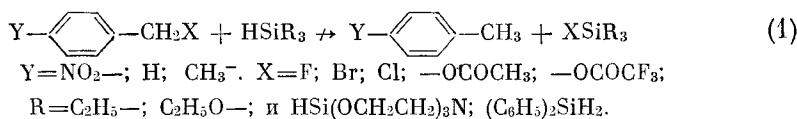
Известно, что даже такие стабильные, следовательно, малоактивные ионы карбония, как 2,6,2',6',2'',6''-гексаметокситрифенилкарбоний $pK = +6,5$ ⁽¹⁾ и тропилий $pK = +4,7$ ⁽²⁾ способны отрывать гидрид-ион от силанов, образуя 2,6,2',6',2'',6''-гексаметокситрифенилметан и циклогептатриен ⁽³⁾ соответственно. Доля единичного положительного заряда на катионном центре в таких ионах невелика. На основании этого можно было ожидать, что в реакцию с гидридами кремния будут вступать не только те соединения, которые в данных условиях образуют ионы карбония, но и те, в которых связь углерода с уходящей группой достаточно поляризована. Это нашло себе выражение в том, что для описания реакции нуклеофильного замещения у атома кремния была предложена схема циклического переходного состояния ⁽⁴⁾



Для того чтобы проверить возможен ли гидридный переход от силанов без предварительного образования иона карбония, мы исследовали реакцию силанов с бензильными и циклогексильными производными.

1. Реакции бензильных производных. Бензильные производные удобные объекты для изучения способности связи $C-X$ (см. уравнение (1)) служить акцептором гидрид-иона, так как в зависимости от природы заместителя (и в ароматическом кольце, и при бензильном атоме углерода) они способны реагировать в реакциях нуклеофильного замещения и с промежуточным образованием иона карбония ($S_N 1$), и по бимолекулярному механизму ($S_N 2$) ⁽⁵⁾.

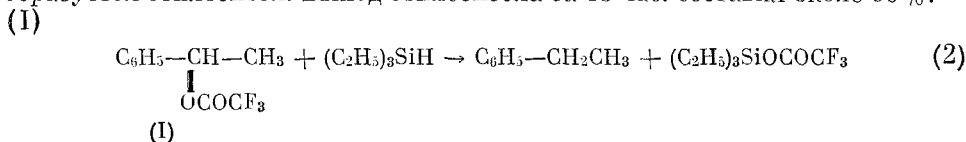
Мы исследовали поведение *n*-нитробензилхлорида, -бромид и -ацетата под действием триэтил-, триэтокси- и дифенилсилана, а также силатрана. Оказалось, что в нитробензоле, при температурах 80, 100, 130° С в течение 30 час. реакция не идет.



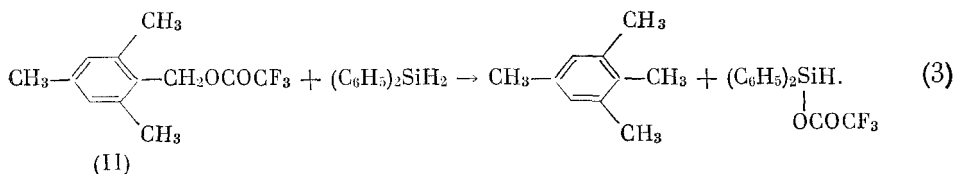
Далее мы сделали попытку ввести в реакцию с указанными выше силанами бензилхлорид, -бромид, -ацетат и -трифторацетат. При этом было показано, что при температурах 80, 100, 130° в течение 30 час. исходные соединения остаются без изменения. Реакция не протекает также при взаимодействии бензилфторида с силанами, хотя в этом случае можно было ожидать, что выгодность образования $\text{Si}-\text{F}$ -связи приведет к получению толуола. Реакцию (1) при $X = \text{F}$ не вызывают и добавки уксусной и трифторуксусной кислот, хотя известно, что образование водородной связи с атомом фтора катализирует разрыв $C-F$ -связи.

Из полученных данных следует, что ни в одном из изученных случаев не произошло перехода гидрид-иона от силана к бензильному остатку. Эти данные интересно сопоставить с тем, что попытки Дино с сотрудниками ⁽⁶⁾, Ханазака и Нагакура ⁽⁷⁾ и Ола с сотрудниками ⁽⁸⁾ зафиксировать незамещенный бензилкатион не увенчались успехом. Для увеличения способности бензильного кольца стабилизировать положительный заряд на бензильном атоме углерода мы ввели в *n*-положение метильную группу и исследовали поведение *n*-метилбензилхлорида, -бромиды, -ацетата и -трифторацетата с указанными силанами в описанных условиях (I при Y=CH₃—). Однако реакция и в этом случае не протекает.

Тогда метильные заместители были введены в α -положение, α -метилбензилтрифторацетат (I) и в бензольное кольцо, 2,4,6-триметилбензилтрифторацетат (II). Ранее показано ⁽⁶⁻⁸⁾, что введение метильной группы в α -положение или трех метильных групп в кольцо повышает стабильность замещенных бензилкатионов настолько, что они могут быть обнаружены в растворе. Мы исследовали взаимодействие α -метилбензилтрифторацетата с триэтилсианом при 80° в растворе нитробензола. Оказалось, что при этом образуется этилбензол. Выход этилбензола за 13 час. составил около 90%.



2,4,6-Триметилбензилтрифторацетат восстанавливается дифенилсианом в изодурол при 80°. Выход за 7 час. составил около 90%.



Интересно отметить, что α -метилбензилацетат не образует этилбензол даже в более жестких условиях (30 час. при 130°). 2,4,6-Триметилбензилхлорид не восстанавливается ни одним из изученных силанов в растворе нитробензола при 130° за 30 час.

Различное поведение α -метилбензилтрифторацетата и -ацетата, 2,4,6-триметилбензилтрифторацетата и -хлорида с силанами в растворе нитробензола показывает существование резкой зависимости реакционной способности C—X-связи от уходящей группы. Увеличение реакционной способности бензильных систем при введении в α -положение и в положение 2,4,6-алкильных заместителей и резкая зависимость реакционной способности от уходящей группы позволяют сделать вывод, что реакция бензильных систем протекает через ион карбония.

2. Реакции циклогексильных производных. Ранее было показано, что трифторацетат 1-метилциклогексанола восстанавливается гидридами кремния в среде трифторуксусной кислоты с образованием метилциклогексана, а трифторацетат циклогексанола в среде трифторуксусной кислоты не реагирует с гидридами кремния ⁽⁹⁾. Эти данные согласуются с представлением о том, что гидридный переход от силана происходит в тех случаях, когда образуется ион карбония. Представляло интерес сравнить поведение циклогексильных производных в условиях, аналогичных условиям бензильных производных. Для этого мы провели реакции трифторацетата 1-метилциклогексанола с *n*-трибутилсианом и дифенилсианом в нитробензоле при 80°. В обоих случаях получен метилциклогексан, выход которого за 20 час. составляет 15 и 24% соответственно. При повышении температуры до 130° за 20 час. при действии *n*-трибутилсилана

выход возрастает до 98%. В противоположность этому, трифторацетат циклогексанола не реагирует с *n*-трибутилсиланом и дифенилсиланом в нитробензоле при 80, 100 и 130° за 20 час.

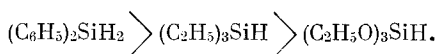
Таким образом, введение метильной группы непосредственно к реакционному центру в циклогексильных системах приводит к тем же результатам, что и введение метильной группы в такое же положение бензильных систем (α -метилбензилтрифторацетат). В обоих случаях введение метильной группы повышает стабильность иона карбония и в обоих случаях протекает реакция восстановления силанами.

3. Влияние среды на реакцию C—X-связи с гидридами кремния. Мы показали, что 2,4,6-триметилбензилтрифторацетат не восстанавливается дифенилсиланом в декане, но реакция легко протекает в нитробензоле. Более детально влияние растворителей было изучено на примере реакции трифторацетата 1-метилциклогексанола с дифенилсиланом. Результаты (табл. 1) позволяют сделать вывод, что растворители, хорошо сольватирующие ионы карбония, ускоряют реакцию. В неполярных растворителях реакция не идет.

Хорошо известно, что на скорость ионных процессов оказывают большое влияние добавки солей. Было, в частности, показано, что перхлорат лития ускоряет процессы типа S_N1 ⁽¹⁰⁾.

Ранее Коррей ⁽¹¹⁾ показал, что трифенилхлорметан не реагирует в эфире с триэтилсиланом. Однако после того как мы растворили перхлорат лития в реакционной смеси (10% раствор), появилась желтая окраска, характерная для трифенилметильного катиона. Эта окраска через 15 мин. исчезла и в реакционной смеси появился трифенилметан. Трифторацетат 1-метилциклогексанола в тетрагидрофуране не реагирует с дифенилсиланом за 20 час. при 80°. Но при добавлении перхлората лития (насыщенный раствор) в реакционной смеси реакция через 20 час. проходит на 80%.

4. Ряд активности силанов как доноров гидрид-иона. На примере 2,4,6-триметилбензилтрифторацетата (II) изучена активность ряда силанов. II восстанавливается дифенилсиланом в изодурол в нитробензоле при 80°. За 7 час. выход около 90%. Триэтилсилан дает такой же выход изодурола в тех же условиях за 15 час. II не реагирует с триэтоксисиланом в течение 30 час. при 130°. Эти данные позволяют построить ряд активности силанов по отношению к II.



Таким образом, оставаясь в рамках классических представлений о механизме нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода, на основании данных, полученных в настоящей работе, а именно: влияния заместителей, уходящей группы, добавок солей и природы растворителя, — можно сделать вывод, что с гидридами кремния реагируют только те соединения, которые способны к реакциям, протекающим по механизму S_N1 .

Взаимодействие ряда бензильных и циклогексильных соединений с силанами проводили по общей методике. Реакция проводилась в запаянных ампулах диаметром 4 мм. В ампулу загружалось одинаковое в мольном отношении количество исследуемого соединения с соответствующим силаном (0,0005 моля). Туда же в качестве растворителя добавляли нитробензол в таком количестве, чтобы раствор был ~10% концентрации. Ампула термо-

статировалась при $80 \pm 2^\circ$ или 100 и 130° . За течением реакции следили, периодически фиксируя спектр п.м.р. реакционной смеси на приборе «Perkin — Elmer» R-12, а также методом г.ж.х. Количественные определения проводили на хроматографе «Хром-2» с пламенно-ионизационным детектором.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
26 X 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ F. A. Carey, H. S. Tremper, J. Am. Chem. Soc., **90**, 2578 (1968). ² W. E. Doering, L. H. Knox, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3203 (1954). ³ З. Н. Парнес, М. Е. Вольпин, Д. Н. Курсанов, Tetrahedron Letters, № 20 (1960). ⁴ Л. Соммер, Стереохимия и механизм реакций кремнийорганических соединений, ИЛ, 1966, стр. 60. ⁵ A. Streitwieser jr., Solvolytic Displacement Reactions, N. Y., 1962. ⁶ M. S. Newman, C. N. Deno, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3644 (1951). ⁷ Hanazaki, S. Nagakura, Tetrahedron, **21**, 2441 (1965). ⁸ J. A. Olah, R. D. Porter, D. P. Kelly, J. Am. Chem. Soc., **93**, 464 (1971). ⁹ D. N. Kursanov, Z. N. Parnes et al., Tetrahedron, **23**, 2235 (1967). ¹⁰ J. Pocher, R. F. Buch, J. Am. Chem. Soc., **92**, 2075 (1970). ¹¹ J. Y. Corey, R. West, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2430 (1963).