

Л. А. ПОЛЯКОВА, К. А. БИЛЕВИЧ, Н. Н. БУБНОВ,
Г. Н. ДОРОФЕЕНКО, О. Ю. ОХЛОБЫСТИН

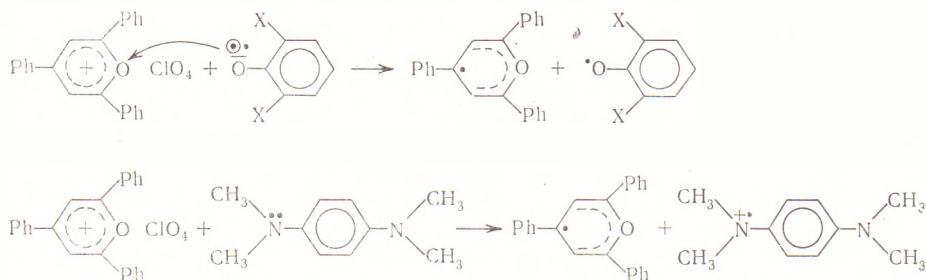
РЕАКЦИИ ОДНОЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА С УЧАСТИЕМ КАТИОНА ПИРИЛИЯ

(Представлено академиком М. И. Кабачником 6 IV 1973)

Хорошо известно, что многие органические катионы являются весьма эффективными акцепторами электрона. Так, например, при восстановлении катионов тропилия ⁽¹⁾ и циклопропенилия ⁽²⁾ димеризация образующихся в результате переноса электрона радикалов приводит к дитропилу и дициклопропилу соответственно. Восстановление солей 1-алкилзамещенного пиридиния ведет к образованию свободных радикалов, а в случае его 4-цианопроизводного происходит димеризация, сопровождающаяся понижением цианогруппы до цианид-иона и одноэлектронным восстановлением до «виологенного» радикала ⁽³⁾. Если в результате переноса электрона образуется стабильный радикал, то реакция останавливается на этой стадии, как, например, в случае триарилметильных катионов.

Восстановление солей пирилия до самого последнего времени практически не изучалось. Было известно, что при электрохимическом восстановлении солей пирилия ⁽⁴⁾ образуются пиранильные радикалы, димеризация которых приводит к соответствующим гексазамещенным γ,γ-дипиранам. В случае 2,4,6-триметилпирилия соответствующий γ,γ-дипиран образуется также при восстановлении этого катиона цинком ^[5] и дианионом циклооктатетраена ⁽⁶⁾. Недавно было показано, что при восстановлении 2,4,6-трифенилпирилий-перхлората цинком в полярных растворителях образуется 2,4,6-трифенилпиранильный радикал ⁽⁷⁾. Авторам удалось зарегистрировать плохо разрешенный спектр э.п.р. этого радикала.

Мы изучили одноэлектронное восстановление солей пирилия более подробно. Оказалось, что 2,4,6-трифенилпирилий восстанавливается не только свободными металлами (Na, K, Mg, Zn) с образованием относительно устойчивого 2,4,6-трифенилпиранильного радикала, но и способен принимать один электрон от таких эффективных доноров, как анионы стерически затрудненных фенолов и N,N,N',N'-тетраметил-*n*-фенилендиамин (ТМПФД):



Спектр э.п.р. образующегося пиранильного радикала приведен на рис. 1. В последнем случае синхронно с пиранильным радикалом возникает катион-радикал ТМПФД.

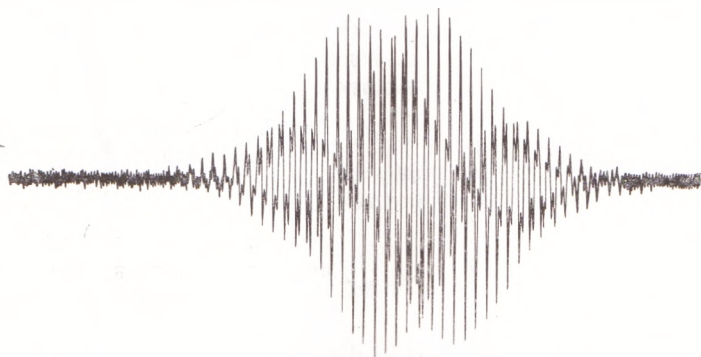
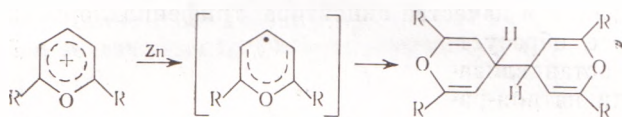


Рис. 1. Спектр э. п. р. 2,4,6-трифенилпиранильного радикала в тетрагидрофуране при 20° С

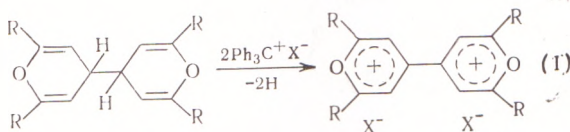
При восстановлении 2,6-дизамещенных солей пирилия образующиеся радикалы гладко димеризуются, превращаясь в соответствующие γ,γ -дигидропираны (ДГП); это подтверждается данными элементарного анализа:



А. R = трет.-Bu, т. пл. 115°, C₂₆H₄₂O₂.

Б. R = Ph, т. пл. 127°, C₃₄H₂₆O₂.

Так же, как и γ,γ -дигидропираны (⁸), ДГП окисляются катионом трифенилметила в ацетонитриле и диметоксиэтане. Соответствующие бис-пирилиевые соли выделены нами с выходом 85,8% в случае R = трет.-Bu и 95,0% в случае R = Ph (растворитель диметоксиэтан):



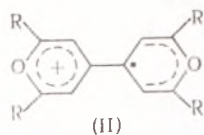
R = трет.-Bu, Ph

X = ClO₄⁻

А. R = трет.-Bu, т. пл. 278° (со вспышкой из ледяной уксусной кислоты), C₂₆H₄₀Cl₂O₁₀.

Б. R = Ph, т. пл. 280° (со вспышкой), C₃₄H₂₆Cl₂O₁₀.

Элементарный анализ подтверждает эту же формулу. Реакция протекает через промежуточное образование катион-радикала II, соответствующего бис-пирилиевой соли I,



А = R = трет.-Bu

Б = R = Ph

(II)

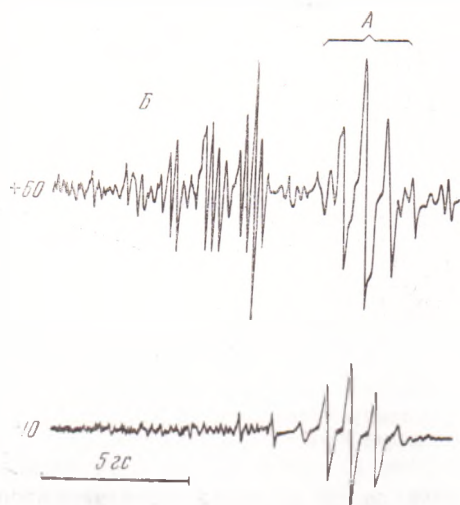


Рис. 2. Часть спектра э.п.р. при взаимодействии Ph_3CClO_4 с γ,γ -дигидропираном (R-трет.-Bu) в диметоксиэтаноле. А — спектр катион-радикала IIa; Б — спектр трифенилметильного радикала, записанного при десятикратном увеличении чувствительности

и трифенилметильного радикала, что хорошо видно из спектра э.п.р. реакционной смеси (рис. 2). После осаждения бис-пирилиевой соли из реакционной массы эфиром был выделен трифенилметан с выходом 60–80%. При использовании в качестве акцептора трифенилхлорметана бис-пирилиевая соль не образуется — реакция останавливается на стадии катион-радикала.

Спектр э.п.р.* катион-радикала IIa состоит из пяти линий с биномиальным соотношением интенсивностей и с изотропной константой с.т.в. $a_H = 0,93 \pm 0,02$, что свидетельствует о взаимодействии неспаренного электрона с четырьмя эквивалентными протонами. По краям спектра виден сигнал тритильного радикала.

Образование катион-радикала IIa можно объяснить одноэлектронным окислением γ,γ -дигидропирана с одновременным отщеплением двух атомов водорода (образование трифенилметана и вероятно, молекулярного водорода).

Спектр п.м.р.** бис-пириимовой соли Ia в трифторуксусной кислоте (эталон ГМДС) представлен на рис. 3. Для сравнения на этом же рисунке приведен спектр п.м.р. 2,6-дитрет-бутилпирилия. Как видно из рис. 3, в спектре п.м.р. соли Ia наблюдается всего два синглета.

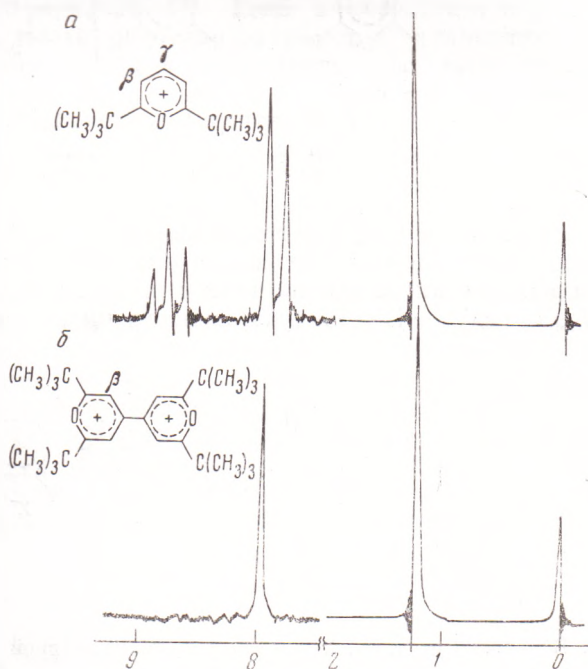


Рис. 3. Спектр п.м.р. 2,6-дитрет-бутилпирилия (a) в бис-пирилиевой соли (R-трет.-Bu) (б) CF_3COOH , эталон ГМДС. Левая часть спектра записана при восьмикратном увеличении чувствительности

* Все спектры э.п.р. сняты на спектрсметре Е-12 фирмы «Вариан».

** Авторы признательны В. А. Антонович за снятие спектров п.м.р.

Сигнал в области $\delta = 1,29$ принадлежит протонам трет.-бутильной группы, а в области $\delta = 8,07$ — β -протонам пирилиевого кольца. Синглетный характер сигнала в области $\delta = 8,07$ свидетельствует об эквивалентности β -протонов в обоих кольцах, и, следовательно, соль Ia имеет симметричную структуру γ,γ -дикатиона.

Одноэлектронное восстановление бис-пирилевой соли Ia тетра-метил-*n*-фенилендиамином приводит к образованию катион-радикала бис-пирилевой соли IIa (рис. 4). Тот же катион-радикал IIa образуется при восстановлении соли Ia в полярных растворителях трифенилфосфином, ферроценом, иодид-ионом, цинком.

Таким образом, катион-радикал IIa образуется как при одноэлектронном окислении γ,γ -дигидропирана, так и при одноэлектронном восстановлении бис-пирилевой соли Ia. Эти факты дают основание полагать, что тот же катион-радикал II будет образовываться при взаимодействии γ,γ -дигидропиранов с биспирилевой солью I:

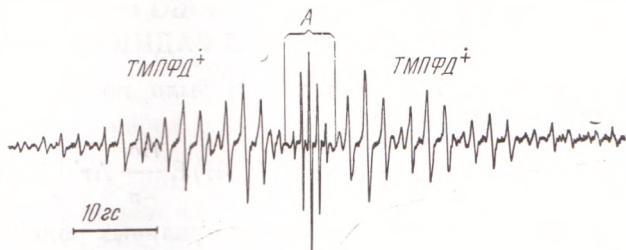
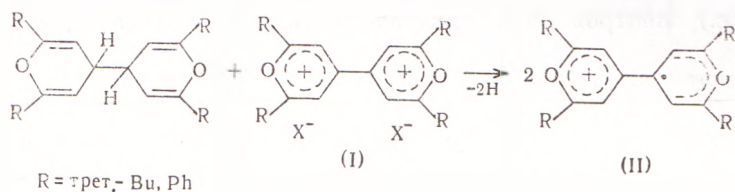


Рис. 4. Спектр э.п.р. смеси двух катион-радикалов. А — спектр катион-радикала бис-(2,6-ди-трет.-бутилпириля), чувствительность 1/10



Действительно, при смешении γ,γ -дигидропиранов и бис-пирилевой соли в полярных растворителях наблюдаются соответствующие катион-радикалы II.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
27 III 1973

Научно-исследовательский институт
физической и органической химии
Ростовского государственного университета

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Bergman, J. C. James, Trans. Farad. Soc., 48, 956 (1952); 50, 60 (1954); W. Von, E. Doering, L. H. Knox, J. Am. Chem. Soc., 79, 352 (1957); М. Е. Вольпин, Докторская диссертация ИХЭОС, 1959; J. Kwiatak, J. K. Seyler, J. Organomet. Chem., 3, 421 (1965).
- ² R. Breslow, W. Bahary, W. Reinmuth, J. Am. Chem. Soc., 83, 1763 (1961).
- ³ P. C. Tompkins, C. L. A. Schmidt, Univ. Calif. Publ. Physiol., 8, 237, 247 (1944); W. M. Schwarz, E. M. Kosower, J. Shain, J. Am. Chem. Soc., 83, 3164 (1961).
- ⁴ M. Feldman, S. Winsstein, Tetrahedron Letters, № 19, 853 (1962).
- ⁵ A. T. Balaban, C. Braty, C. N. Rentia, Tetrahedron, 20, 268 (1964).
- ⁶ K. Conrow, P. C. Radlik, J. Org. Chem., 26, 2260 (1961).
- ⁷ В. А. Палыков, Ю. А. Жданов, Г. Н. Дорофеев, Журн. орг. хим., 1, 1171 (1965).
- ⁸ Z. Yoshida, S. Yoneda et al., Tetrahedron Letters, № 43, 3999 (1971); Chem. Commun., № 1, 60 (1972).