

УДК 547.728.1

ХИМИЯЭ. А. КАРАХАНОВ, Е. А. ДЕМЬЯНОВА, Л. Н. БОРОДИНА,
Е. А. ВИКТОРОВА

ОБ ИОННОМ ГИДРИРОВАНИИ БЕНЗОФУРАНОВ

(Представлено академиком О. А. Реутовым 9 VII 1973)

В последние годы интенсивно изучается реакция ионного гидрирования (¹⁻³), однако поведение гетероароматических систем в условиях этой реакции почти не исследовано. Описано ионное гидрирование 2,3-диметил-индола, который при взаимодействии с триэтилсианом и трифторуксусной кислотой образует 2,3-диметилиндолин (⁴).

Целью настоящей работы было изучение реакции ионного гидрирования бензофурана, 2-метил- и 3-метилбензофуранов. В качестве донора протонов выбрана трифторуксусная кислота, донором гидрид-ионов служил триэтилсиан. Продолжительность опытов варьировалась от 30 мин. до 10 час., интервал температур 20—70°. Продукты реакции анализировали с использованием методов газожидкостной хроматографии, ядерного магнитного резонанса и масс-спектрометрии. Изучение ионного гидрирования бензофуранов показало, что они активно вступают в эту реакцию (табл. 1). Выходы продуктов гидрирования зависят от строения исходного бензофурана и достигают в некоторых случаях 90%.

Таблица 1

Результаты опытов по ионному гидрированию бензофуранов.
Гидрирующая пара: CF₃COOH — (C₂H₅)₃SiH

Исходное вещество	Соотношение бензофуран : : (C ₂ H ₅) ₃ SiH : : CF ₃ COOH	Т-ра, °С	Время, час.	Выход продукта гидриро- вания, %
Бензофуран	2 : 3 : 5	20	3	6
»	То же	40	3	15
»	» »	60	3	41
»	» »	70	3	54
»	2 : 3 : 3	60	3	14
»	2 : 3 : 7	60	3	48
»	2 : 3 : 10	60	3	66
»	2 : 3 : 5	60	0,5	17
»	То же	60	2	36
»	» »	60	3	41
»	» »	60	7	51
»	» »	60	10	55
2-Метил-бензофуран	2 : 3 : 5	60	0,5	84
То же	То же	60	2	91
3-Метил-бензофуран	2 : 3 : 5	60	2	62
То же	То же	60	7	66

Направление протонирования бензофурана и метилбензофуранов определялось в опытах с использованием дейтерированной трифторуксусной кислоты (табл. 2).

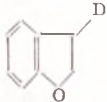
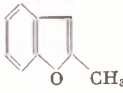
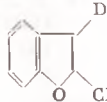
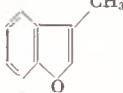
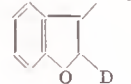
В масс-спектре продуктов реакции ионного гидрирования бензофурана гидрирующей парой CF₃COOD—(C₂H₅)₃SiH имеется пик ионов с *m/e* 121, что соответствует монодейтерированному аналогу 2,3-дигидробензофурана.

В масс-спектре также присутствуют пики ионов с m/e 122 и 123, соответствующие ди- и тридейтерированным 2,3-дигидробензофуранам. Специально поставленными опытами было показано, что 2,3-дигидробензофуран при взаимодействии с дейтерированной трифторуксусной кислотой вступает в реакцию дейтерообмена.

Аналогичные данные были получены при анализе продуктов ионного гидрирования 2-метил- и 3-метилбензофуранов, в масс-спектрах которых

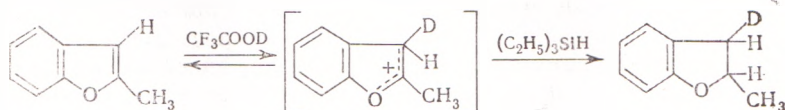
Таблица 2

Результаты опытов по ионному гидрированию бензофуранов. Гидрирующая пара: $\text{CF}_3\text{COOD}-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$; температура 60° ; соотношение бензофуран: $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH} : \text{CF}_3\text{COOD} = 2 : 3 : 5$

Исходное вещество	Время, час	Выход продуктов гидрирования, %	Строение продукта гидрирования
	7	47	
	2	86	
	7	60	

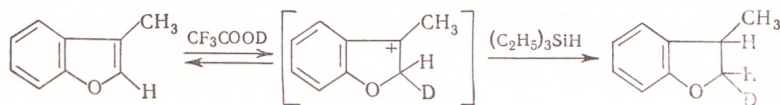
основными являются пики ионов с m/e 135, соответствующие монодейтерированному метил-2,3-дигидробензофурану. Пики ионов с m/e 136 и 137 свидетельствуют о наличии некоторых количеств соответствующих полидейтерированных аналогов. Анализ соотношения интенсивностей пиков ионов с m/e 120, 121 и 122, образующихся в результате элиминирования метильного радикала из молекулярного иона (M^+-CH_3), позволяет заключить, что метильная группа не содержит дейтерия и, следовательно, вся дейтерометка находится в окисном кольце метил-2,3-дигидробензофурана.

Изучение спектров п.м.р. продуктов ионного гидрирования бензофуранов показало, что в случае бензофурана и 2-метилбензофурана атака протона преимущественно направлена в положение 3 молекулы бензофурана:



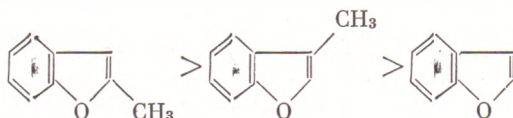
Протонирование в положение 3 2-метилбензофурана облегчается по сравнению с незамещенным бензофураном, вследствие электронодонорного влияния метильной группы. Такое течение реакции находится в согласии с расчетными данными по распределению электронной плотности в молекуле бензофурана ⁽⁵⁾.

В отличие от бензофурана и 2-метилбензофурана протонирование 3-метилбензофурана происходит в положение 2:



При сопоставлении полученных результатов можно заключить, что положение метильной группы в молекуле бензофурана оказывает решающее влияние на направление протонирования. Большая склонность к реакции ионного гидрирования 2-метилбензофурана по сравнению с 3-метилпроизводным может объясняться большей устойчивостью соответствующего карбониевого иона.

Таким образом, исследованные бензофураны по их активности в реакции ионного гидрирования могут быть расположены в следующий ряд:



Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
27 VI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес и др., ДАН, **205**, 104 (1972). ² Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес и др., ДАН, **202**, 874 (1972). ³ З. Н. Парнес, Г. И. Болестова, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, 1987. ⁴ З. Н. Парнес, В. А. Будылин и др., Журн. орг. хим., **8**, 2564 (1972). ⁵ L. Klasing, E. Por, N. Trinaistic, Tetrahedron, **28**, 3465 (1972).