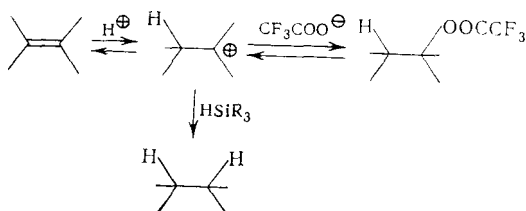


М. И. КАЛИНКИН, Э. Н. ПАРНЕС, Д. Х. ШААПУНИ,
член-корреспондент АН СССР Д. Н. КУРСАНОВ

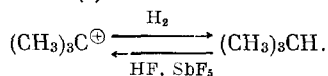
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ИОННОЕ ГИДРИРОВАНИЕ

Реакция ионного гидрирования в последнее время с успехом применена для гидрирования С=C, С=О и С=N двойных связей в различных классах органических соединений (1). Механизм этой реакции включает стадию протонирования ненасыщенного соединения с образованием иона карбония, который затем отщепляет гидрид-ион от донора, превращаясь в продукт гидрирования.



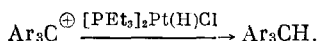
В качестве донора протона обычно применяется трифторуксусная кислота, в качестве донора гидрид-иона — триэтилсилан. Реакция ионного гидрирования проявляет высокую избирательность при гидрировании олефинов, в реакцию вступают только тризамещенные олефины. Неразветвленные олефины как с концевой двойной связью, так и с двойной связью внутри цепи практически не гидрируются. К недостаткам этой реакции следует отнести необходимость использования триэтилсилана, что в ряде случаев затрудняет выделение продуктов гидрирования.

Наиболее удобным донором гидрид-иона является молекулярный водород, однако он реагирует с ионами карбония только в сильно кислой среде, причем эта реакция обратима (2):

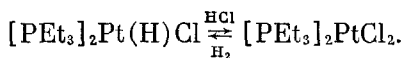


Для того чтобы водород мог служить донором гидрид-иона в обычных условиях ионного гидрирования, необходимо использовать катализатор-переносчик гидрид-иона от молекулы водорода к иону карбония. Подходящим катализатором для такой реакции, вероятно, являются фосфиновые комплексы платины.

Дино с сотрудниками (3) установил, что бистриэтилфосфинхлорид платины способен превращать стабильные ионы карбония, дифенилкарбоний и трифенилкарбоний в соответствующие углеводороды:



Чатт и Шоу (4) показали, что бистриэтилфосфиндихлорид платины превращается в гидрид под действием водорода. Беллуко с соавторами (5) нашли, что этот гидрид нестабилен в среде соляной кислоты и разлагается с выделением водорода:



Целью настоящей работы было исследование возможности проведения реакции ионного гидрирования при замене силана как донора гидрид-иона на гидридный комплекс платины. Для того чтобы выяснить, сохраняется ли селективность, присущая реакции ионного гидрирования, мы изучили восстановление некоторых спиртов водородом в присутствии трифторуксусной кислоты и комплексов платины.

Первичный спирт — 2-этилгексанол и вторичный — циклогексанол не восстанавливаются водородом в этих условиях. Третичные спирты, три-*n*-бутилкарбинол и 1-метилциклогексанол при этом превращаются в соответствующие углеводороды. Выход 5-*n*-бутилнона и метилциклогексана в одинаковых условиях составлял 56 и 80% соответственно.

Таким образом, при использовании водорода и бистрифенилфосфиндихлорида платины как донора гидрид-иона возможно проведение каталитической реакции ионного гидрирования, причем селективность, свойственная этой реакции, сохраняется.

Влияние различных факторов на восстановление третичных спиртов изучено на примере 1-метилциклогексанола. Образование метилциклогексана имеет место только при одновременном присутствии в реакционной смеси метилциклогексанола, трифторуксусной кислоты, катализатора и водорода. Специальными опытами показано, что толуол, используемый в качестве растворителя, и *n*-гептан, применяемый в качестве внутреннего стандарта для г.ж.х. анализа, не являются источником метилциклогексана.

Единственным продуктом восстановления спирта является метилциклогексан, продуктов скелетной изомеризации ни в одном случае не обнаружено. После проведения реакции смесь остается гомогенной, образования металлической платины не происходит.

Реакция является каталитической. При использовании в качестве катализатора бистрифенилфосфиндифторацетата платины, давлении водорода 200 атм. в среде неразбавленной трифторуксусной кислоты за 35 час. при 50° выход метилциклогексана в молях на моль катализатора (каталитический выход) составляет 103 мол/моль. После удаления летучих компонентов смеси повторное использование катализатора дает те же результаты, каталитический выход за 25 час. в аналогичных условиях составил 73 мол/моль.

Обычно реакция проводится в следующих условиях: давление водорода 100 атм., температура 50°, время реакции 20—40 час., концентрация метилциклогексанола 0,7 мол/л, концентрация катализатора 0,02 мол/л, растворителем служит смесь трифторуксусной кислоты с толуолом или неразбавленная трифторуксусная кислота.

Выход метилциклогексана не зависит от давления водорода в интервале 50—150 атм. Повышение давления до 200 атм. приводит к увеличению выхода метилциклогексана до 60% против 40% при 150 атм. Под давлением водорода 10 атм. при прочих равных условиях выход метилциклогексана составлял 15%. Восстановление метилциклогексанола протекает и при комнатной температуре, выход 13%. Интересно сравнить эти данные с результатами, полученными Бейларом и Итатани⁽⁶⁾ и Теймом и Бейларом⁽⁷⁾ при гидрировании некоторых олефинов, катализируемом бистрифенилфосфиндихлоридом платины. Они нашли, что этот катализатор эффективен только в присутствии хлорида олова, гидрирование не имеет места при комнатной температуре и давлении водорода ниже 25 атм. Наблюдаемое различие в каталитической активности бистрифенилфосфиндихлорида платины связано, вероятно, с различным механизмом гидрирования.

При увеличении концентрации цис-бистрифенилфосфиндихлорида платины от 0,005 до 0,05 мол/л выход метилциклогексана плавно возрастает от 12 до 42%. Выход метилциклогексана зависит от структуры катализатора.

Из данных табл. 1 видно, что наиболее активным катализатором в этой реакции является трифторацетат платины, гидрохлорид и дихлорид пла-

тины проявляют близкую друг к другу, но меньшую активность. Это может быть связано с тем, что трифторацетат платины активнее других комплексов в реакции с водородом, или же с тем, что ион хлора, присутствующий в реакционной смеси в двух последних случаях, связывает метилциклогексилкарбоний. Пример такого резкого влияния уходящей группы на реакционную способность иона карбония мы наблюдали ранее при восстановлении бензильных катионов силанами⁽⁸⁾.

На восстановление метилциклогексанола сильно влияет растворитель.

Полученные данные позволяют заключить, что при низкой кислотности среды (тетрагидрофуран, CH_3COOH , HCOOH) восстановление метилциклогексанола не происходит. Увеличение полярности среды при переходе от бензола к нитробензолу и увеличение концентрации трифторуксусной кислоты заметно повышает выход метилциклогексана.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что восстановление метилциклогексанола происходит посредством переноса гидрид-иона от комплексного гидрида платины к метилциклогексилкарбонию.

Для подтверждения способности изученной системы восстанавливать ионы карбония мы изучили взаимодействие некоторых фосфиновых комплексов платины с трифенилкарбинолом в среде трифторуксусной кислоты под давлением водорода.

Таблица 1

Восстановление 1-метилциклогексанола (0,7 мол/л) в присутствии системы $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{X})_2$ (0,02 мол/л) в смеси толуол (1,5 ч.) и трифторуксусная кислота (1 ч.), давление водорода 100 атм., 50°, 27 час.

Катализатор	Выход метилциклогексана, %	Каталитический выход, мол/моль
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{OOCF}_3)_2$	83	27
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{Cl}$	37	10
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$	30	8

заметно повышает выход метилциклогексана.

Таблица 2

Восстановление метилциклогексанола (0,2 г) в присутствии системы CF_3COOH (0,4 г), растворитель (2 мл), $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ (0,05 г); давление H_2 100 атм., 50°, 27 час.

Растворитель	Выход метилциклогексана, %	Растворитель	Выход метилциклогексана, %
Тetraгидрофуран	0	Хлороформ	14
Уксусная кислота	0	Нитробензол	32
Муравьиная кислота	0	Трифторуксусная кислота,	35
Бензол	5	толуол (50:50)	
Толуол	6	Трифторуксусная кислота	96
		CF_3COOH	

Сравнение активности различных форм катализатора при восстановлении метилциклогексанола (табл. 1) и трифенилкарбинола (табл. 2) показывает, что и в том и в другом случае более активным является трифторацетат платины. Подобие в каталитической активности изученных комплексов платины при восстановлении трифенилкарбинола и метилциклогексанола подтверждает общий механизм этих процессов — перемещение гидрид-иона от комплексного гидрида платины к иону карбония.

Таким образом, на основании данных, полученных в настоящей работе, можно сделать вывод, что некоторые трифенилфосфиновые комплексы платины являются гомогенными катализаторами ионного гидрирования. Эта реакция, сохраняя достоинства ионного гидрирования, позволяет использовать в качестве донора гидрид-иона молекулярный водород. Функции

катализатора в указанных условиях ограничены только активацией водорода, тогда как субстрат активируется растворителем, например кислотой.

Реакция каталитического ионного гидрирования открывает путь к селективному каталитическому гидрогенолизу третичных спиртов в присутствии вторичных и первичных спиртов.

Так как триалкилэтилены быстро и количественно присоединяют трифторуксусную кислоту, предлагаемый метод может быть распространен на олефины. Метод каталитического

Таблица 3
Восстановление трифенилкарбинола (0,4 г) в присутствии CF_3COOH (3 мл) ($(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtX}_2$ (0,04–0,05 г); давление H_2 100 атм, 20° , 150 час.

Катализатор	Выход Ph_3CH_2 , %	Каталитический выход мол/моль
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{OOC}\text{CF}_3)_2$	96	39
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{Cl}$	82	23
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$	84	19
Без катализатора	0	—

ионного гидрирования может служить ценным дополнением к уже существующим методам гидрирования олефинов, так как обычно в реакциях гомогенного гидрирования активность олефинов падает в ряду: $\text{RCH}=\text{CH}_2 > >\text{RCH}=\text{RCH} > \text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$. В случае каталитического ионного гидрирования активность олефинов должна быть обратной, что является следствием относительной стабильности ионов карбония: $\text{R}_3\text{C}^+ > \text{R}_2\text{CH}^+ > \text{RCH}_2^+$.

Реакция проводилась в стеклянных пробирках, помещенных в стальные пробирки, куда подавали водород.

Реакционная смесь термостатировалась без перемешивания при $50 \pm 5^\circ$. Г.ж.х. анализ продуктов проводили на приборе «Хром-2» с пламенно-ионизационным детектором, используя в качестве внутреннего стандарта *n*-тридекан и *n*-гептан. Трифенилметан выделяли хроматографией на колонке с силикагелем, элюент — хлороформ.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Н. Курсапов, З. Н. Парнес, Усп. хим., т. 38, 1783 (1969). ² H. Hogeveen, C. J. Gaasbeek, A. F. Bickel, Recueil, v. 88, 703 (1969). ³ N. C. Deno, N. Friedman, J. D. Hodge, J. Am. Chem. Soc., v. 84, 4713 (1962). ⁴ J. Chatt, B. L. Shaw, C. Chem. Soc., 1962, 5081. ⁵ U. Belluco, M. Giustiniani, M. Graziani, J. Am. Chem. Soc., v. 89, 6494 (1967). ⁶ J. C. Bailar jr., H. Itatani, J. Am. Chem. Soc., v. 89, 1592 (1967). ⁷ H. A. Taşim, J. C. Bailar jr., J. Am. Chem. Soc., v. 89, 4330 (1967). ⁸ З. Н. Парнес, М. И. Калинин и др., ДАН, т. 203, 600 (1962).