

ПЕРЕГРУППИРОВКА РАДИКАЛОВ В РАСТВОРЕ

А. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост и М. Я. Хорлина

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
I. Перегруппировки радикалов с миграцией водорода	6
А. 1,2-Миграция атома водорода	7
Б. Миграция водорода к более отдаленному атому углерода, несущему свободную валентность	10
II. Перегруппировка радикалов с миграцией хлора. 1,2-Миграция хлора	14
III. Перегруппировки радикалов с миграцией арильных групп	25
А. 1,2-Миграция арильных групп	25
Б. Перегруппировки радикалов с 1,2-миграцией арильных групп от углерода к кислороду	32
В. Миграция арильных групп к более отдаленному радикальному центру	34
IV. Перегруппировки радикалов с миграцией алкильных групп	34

ВВЕДЕНИЕ

Число известных реакций, протекающих с перегруппировкой, непрерывно растет. Реакции органических веществ, сопровождающиеся перегруппировкой, являются, в некотором смысле, камнем преткновения для теоретической органической химии.

Хьюккель¹ считает, что перегруппировки чужды структурной теории, которая не может их объяснить и не может предвидеть их направление. Тем не менее именно теория строения дала возможность Беккеру² создать классификацию перегруппировок (1933 г.), базирующуюся на структурно-химическом принципе. Он различает перегруппировки «диадные», «триадные», «тетрадные» и т. д., кольчатые, кольчато-цепные, а также перегруппировки углерод-углеродные, углерод-кислородные и т. д., в зависимости от типа молекулы, природы мигрирующих групп, природы центров перегруппировки и числа атомов цепи, связывающих два центра перегруппировки. Все рассмотренные Беккером перегруппировки относятся к реакциям гетеролитического типа, так как в то время перегруппировки гомолитического типа в растворах не были известны.

В литературе имеются высказывания, в которых утверждается невозможность перегруппировки радикалов в растворе или ограниченное значение этого процесса. Так, Дьюар³ обосновывал невозможность изомеризации жирных радикалов тем, что при этом не могут образоваться устойчивые π -комплексы. Более того, отсутствие перегруппировки в неопентильном остатке при действии натрия на неопентилхлорид было использовано в качестве доказательства радикального механизма реакции Вюрца⁴.

Даже в последнее время встречаются обзоры и монографии, специально посвященные химии радикалов, в которых вопросам перегруппировки радикалов вовсе не уделяется внимания, или такие перегруппировки считаются сравнительно редким явлением. Так, Кучке и Стисси⁵ в сборнике, посвященном памяти М. С. Караша, перечисляя типы свободно-радикальных реакций в газовой фазе, не упоминают о воз-

возможности перегруппировки свободных радикалов. Уоллинг⁶ пишет: «можно прийти к выводу, что радикальные перегруппировки встречаются реже, чем перегруппировки соответствующих карбоний-ионов».

Однако, накопленные в настоящее время экспериментальные данные показывают, что перегруппировка радикалов — широко распространенное явление. Семенов считает перегруппировку общим свойством радикалов⁷.

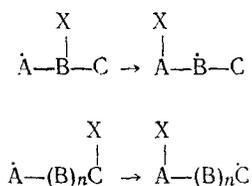
Исследования свободных радикалов в жидкой и газовой фазе проводились в основном, независимо друг от друга (ср.⁵). Изучение свободных радикалов в газовой фазе концентрировалось главным образом вокруг простейших короткоживущих радикалов (метил, этил) и были посвящены почти исключительно вопросам кинетики. Исследования в жидкой фазе касались широкого круга сложных радикалов, в том числе стабильных радикалов, и были посвящены изучению строения радикалов, их химических превращений и созданию новых методов синтеза. В настоящее время обе области исследования сближаются, однако различия между ними как в условиях исследования, так и в подходе исследователей к вопросу, остаются еще очень большими.

Наш обзор посвящен перегруппировкам радикалов в жидкой фазе. Обобщающая литература по данному вопросу крайне скудна. Мы можем назвать лишь один небольшой обзор, опубликованный на японском языке⁸, и краткое изложение некоторых вопросов перегруппировки радикалов в растворах в уже цитированных монографиях^{6,7}. В своем изложении мы также остановились на структурно-химическом принципе классификации перегруппировок, обозначая их как 1,2; 1,3, ..., 1,5 миграцию атома или группы (ср.⁸). Численное обозначение показывает взаимное расположение двух центров перегруппировки.

Среди различных факторов, обуславливающих наступление перегруппировки радикалов в растворе, по-видимому, главную роль играет возможность перегруппировки менее стабильного радикала в более стабильный в данных условиях радикал (например, первичного радикала $(C_6H_5)_3C\dot{S}H_2$ в более устойчивый третичный радикал $(C_6H_5)_2C\dot{S}H_2C_6H_5$). В последнее время, однако, найдены примеры перегруппировок, в которых стабильности исходных и конечных радикалов существенно не различаются (например, перегруппировка $C_6H_5CH_2C^{14}H_2\dot{\rightarrow} \dot{C}H_2C^{14}H_2C_6H_5$); правда, в этих случаях выходы перегруппированных продуктов невелики. Важным фактором для перегруппировки является способность к передаче цепи веществом, в реакции с которым радикал стабилизируется. Применение менее эффективных переносчиков цепи реакции, удлиняя средний период жизни радикала, способствует перегруппировке.

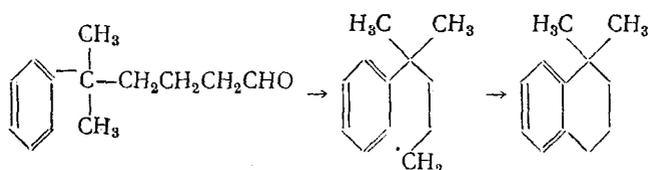
Внутримолекулярные перегруппировки радикалов можно рассматривать как реакции радикала с самим собой. В таком случае перегруппировки радикалов можно разделить на три основные группы, согласно трем группам реакций радикалов.

1. *Реакции замещения.* К этой группе относится большой ряд собственно перегруппировок с миграцией различных атомов или групп, которые можно схематически изобразить следующим образом:

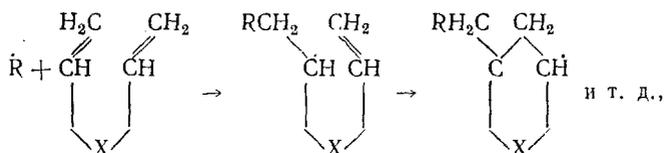


где X — мигрирующий атом или группа.

2. *Реакции присоединения.* В нашем случае это будут реакции замыкания цикла, например, образование тетралина при перекисно-катализируемом декарбонилировании фенолдиметилпентаналь⁹:



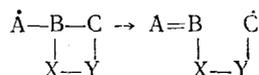
Такого рода перегруппировки наблюдались также в реакциях полимеризации диеновых соединений с изолированными двойными связями, особенно, в 1,5 и 1,6 положениях (когда возможно образование 5- и 6-членных циклов). Эти реакции имеют важное значение для получения высокомолекулярных соединений с гетероциклами в цепи, например.



где X=C, N, O, P, Si, Sn.

Недавно опубликован обзор таких реакций¹⁰.

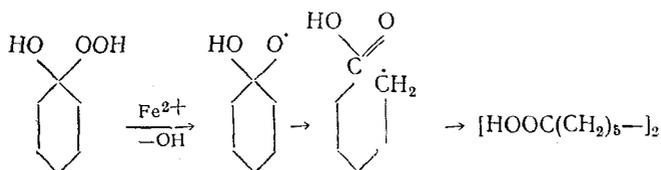
3. *Реакции распада.* К этой группе относятся перегруппировки с разрывом цикла, а также некоторые аллильные перегруппировки. Характерен для таких перегруппировок разрыв связи у β-атома и образование новой α-β-двойной связи.



Часто такие реакции имеют место в радикалах с ослабленной β-γ-связью; например, алкокси-радикалы, строения

переходят в радикалы

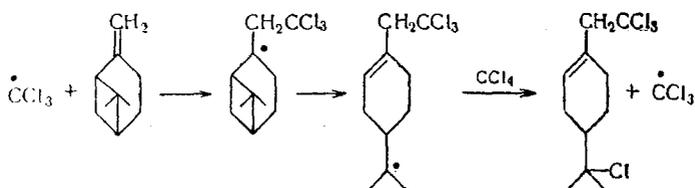
При разложении гидроперекиси α-оксициклогексила в присутствии солей Fe²⁺ образуется α,ω-декандикарбоновая кислота¹²



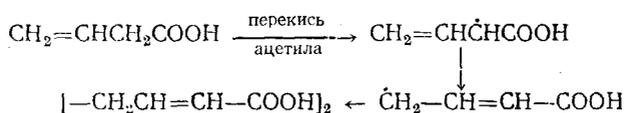
Таким же образом раскрывается и пятичленный цикл в соответствующих оксирадикалах¹¹; например, гипогалогенид строения

переходит в ω-хлорпроизводное $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{Cl}$. Перегруппировки с разрывом напряженного цикла, например четырехчленного, протекают уже в углеводородных радикалах. Так, сво-

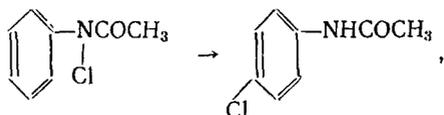
бодно радикальное присоединение четыреххлористого углерода и других полигалогидметанов к пинену проходит согласно следующей схеме¹³:



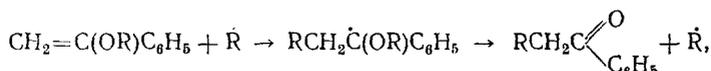
В качестве примера аллильной перегруппировки можно привести окислительную димеризацию винилуксусной кислоты¹⁴, протекающую по схеме:



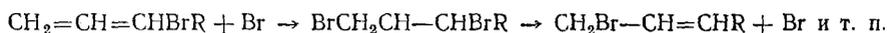
Как видно из вышеизложенного, сюда не входят межмолекулярные свободнорадикальные перегруппировки, где нет, собственно, перегруппировок радикалов, например, перегруппировка хлорацетанилидов¹⁵:



перегруппировка алкоксистиролов¹⁶, для которой предложен следующий механизм¹⁷:



некоторые аллильные перегруппировки, протекающие по схеме:



По-видимому, свободные радикалы, если они образуются в этих реакциях, не подвергаются перегруппировке.

Реакции типов 2 и 3 мало изучены, поэтому в данном обзоре мы рассматриваем перегруппировки типа 1, связанные с миграцией водорода, хлора, арила и алкила.

1. ПЕРЕГРУППИРОВКИ РАДИКАЛОВ С МИГРАЦИЕЙ ВОДОРОДА

Вопрос о возможности перегруппировки радикалов с переходом атома водорода относится к важнейшим в рассматриваемой области. Достаточно указать, что основные закономерности реакций радикального замещения (например, радикального хлорирования), характеристики способности отдельных групп в молекуле к реакциям гомолитического замещения, сравнительные ряды устойчивости радикалов — выведены в предположении, что радикальный центр, по крайней мере в предельных молекулах, не перемещается по цепи молекулы. С другой стороны, имеется ряд работ, в которых утверждаются или предполагаются перегруппировки радикалов с переходом атома водорода от углеродного атома, соседнего с атомом, несущим неспаренный электрон (1,2-переход), или от более удаленных атомов углерода.

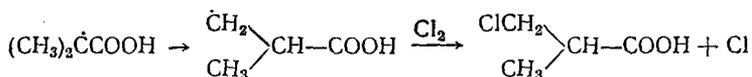
А. 1,2-Миграция атома водорода

По вопросу о возможности перегруппировки свободных радикалов с 1,2-переходом водорода в литературе имеются противоречивые мнения.

В 1936 г. была описана перегруппировка изопропильного радикала в *n*-пропильный¹⁸ ($\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$). Эти данные, однако, были подвергнуты сомнению Карашем и сотрудниками^{19, 20}, по опытам которых изомеризация алкильных радикалов в растворе не наблюдается.

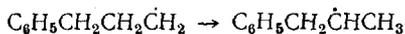
1,2-Миграция водорода была предположена в радикалах типа $\text{RCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$ для объяснения того противоречия, которое возникло при сравнении действия атома хлора²¹ и метилрадикала²² на изомасляную кислоту. В первом случае замещение шло в β -положение (образование β -хлоризомасляной кислоты), во втором случае — в α -положение (образование тетраметилэтантарной кислоты).

При фотохимическом действии хлористого сульфурила на пропионовую кислоту²¹ также получен продукт β -замещения ($\text{HOSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$). Образование продуктов β -замещения было объяснено Карашем и Брауном²¹ перегруппировкой с 1,2-переходом водорода, например, по схеме:



Впоследствии Браун²² сам отметил слабость этого предположения и указал, что полярный характер атакующего атома или радикала играет важную роль в определении места атаки. Следовательно, неосновательна здесь исходная посылка, по которой атом хлора и метил-радикал должны атаковать одно и то же место молекулы.

Представление об 1,2-перегруппировке с переходом атома водорода было привлечено для объяснения наблюдаемых аномалий в течении некоторых реакций магниорганических соединений в присутствии CoCl_2 . Так, при действии бромистого *n*-бутилмагния на γ -хлорпропилбензол в присутствии хлористого кобальта были получены *транс*- β -метилстирол (а не аллилбензол) и *транс*-бутен-2 (а не бутен-1)²³. Образование этих продуктов было объяснено 1,2-переходом водорода в радикалах:



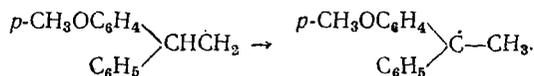
и последующим их диспропорционированием.

Слаф²⁴ считает, однако, что образование *транс*- β -метилстирола и *транс*-бутена-1 скорее следует объяснить переходом двойной связи, чем 1,2-переходом водорода.

Недавно²⁵ было подробно изучено поведение первичного бутильного радикала в различных условиях. В частности, была изучена реакция бромистого бутила с магнием в присутствии бромистого кобальта, при этом получены приблизительно равные количества бутена-1 и бутена-2. Так как изомеризация бутена-1 в бутен-2 требует более жестких условий, то образование бутена-2 автор объясняет переходом водорода в радикале (не уточняя от какого атома переходит водород). Следует отметить, что как в случае γ -фенилпропильного, так и *n*-бутильного радикалов образование непредельных соединений, содержащих неконцевую двойную связь, можно объяснить 1,3-переходом водорода с последую-

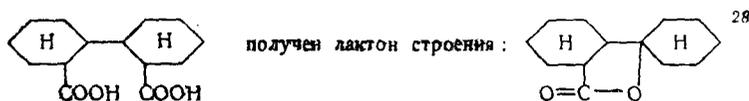
щим диспропорционированием изомеризованных радикалов (см. следующий раздел).

При декарбонилировании β -фенил- β -(*p*-метоксифенил)-пропионового альдегида получен α -фенил- α -(*p*-метоксифенил)-этан²⁶. Авторы высказали предположение, что при этом, возможно имел место 1,2-переход водорода в радикале по схеме:

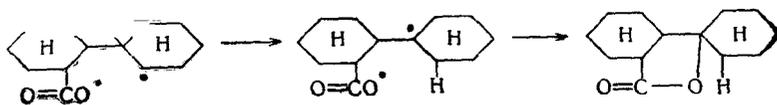


Позднее это предположение было проверено Кауэром²⁷; при декарбонилировании β -дейтеро- β -фенил- β -(*p*-метоксифенил)-пропионового альдегида им было получено только соединение строения $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{DCH}_3$, что указывает на отсутствие перехода как арила, так и дейтерия.

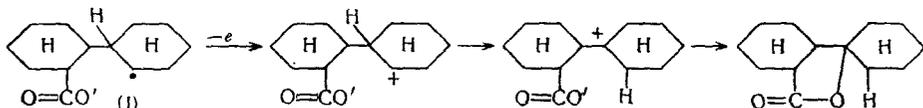
При электролизе по Кольбе пергидродифеновых кислот



Авторы предположили,²⁸ что при этом произошла изомеризация радикала с 1,2-переходом водорода по схеме:

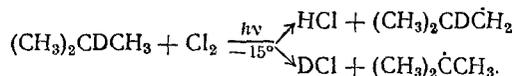


Не исключено, что образование пятичленного лактона связано с ионным переходом водорода в карбоний-ионе, образовавшемся в результате окисления промежуточного радикала (I) по схеме:



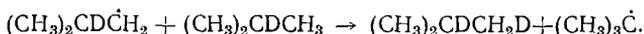
Таким образом, приведенные работы, содержащие предположения об 1,2-переходе водорода в радикалах, не дали доказательств в пользу этого взгляда. В связи с этим были предприняты специальные исследования, посвященные этому вопросу. Наиболее четкие результаты, показавшие отсутствие 1,2-перехода водорода в радикалах как в газовой, так и в жидкой фазе, были получены при работе с мечеными атомами (дейтерий, тритий).

Браун и Рассель³⁰ фотохимически хлорировали изобутан, содержащий дейтерий в положении-2, при -15° . Авторы получили как трет.-бутилхлорид, так и изобутилхлорид и, соответственно, как хлористый водород, так и дейтероводород, это указывает, что реакция шла в двух направлениях:

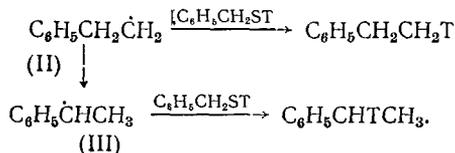


Изучалось молярное отношение DCl/HCl и трет.-бутилхлорид/изобутилхлорид. В двух опытах было установлено равенство этих отношений, подтверждающее, что изомеризация с переходом водорода по схемам:

$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{DCH}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{SCH}_2\text{D}$ или $(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2$ не идет, а также не происходит обменная реакция по схеме:



Слаф²⁴ исследовал поведение 2-фенилэтильного радикала в присутствии меченного тритием бензилмеркаптана. В случае перегруппировки первичного радикала (II) во вторичный радикал (III), образующийся этилбензол должен содержать тритий у «бензильного» атома углерода.



Продукт реакции был обработан бромсукцинимидом:

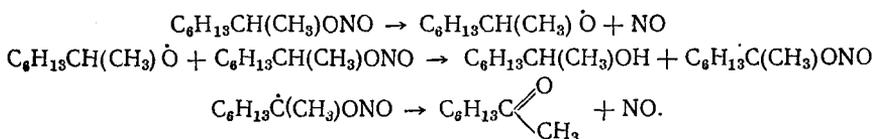


Активность сукцинимида соответствовала 1,8% перегруппировки. Автор, однако, считает, что эта активность обязана обменной реакции сукцинимида с тритийбензилмеркаптаном.

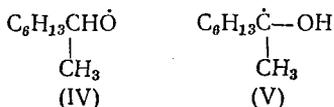
Корнблум и сотрудники исследовали возможность 1,2-перехода во-

дорода от атома углерода к атому кислорода в системе: $\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$.

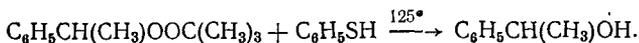
С этой целью они изучили³¹ пиролиз в жидкой фазе (при 100°) оптически активного 2-октилнитрита и получили оптически активный октанол-2. Авторы считают, что реакция течет по схеме, аналогичной предложенной Райсом³² для пиролиза алкилнитрита в газовой фазе:



Получение оптически активного октанола-2 указывает на отсутствие перегруппировки радикала (IV) в радикал (V), так как это повело бы к рацемизации*:



В другой работе³³ был изучен термический распад оптически активной перекиси в присутствии тнофенола при 125° по схеме:

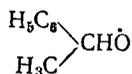


* Возможно, что образование эквимолекулярных количеств октанола-2 и октанона-2 вызвано диспропорционированием радикалов по схеме:

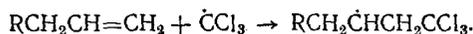
$$2\text{C}_6\text{H}_{13}\dot{\text{C}}\text{HO} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHONH} + \text{C}_6\text{H}_{13}\text{COCH}_3$$

однако это не меняет основного вывода.

При этом был получен оптически деятельный фенилметилкарбинол, что вновь указывает на отсутствие 1,2-перехода водорода в радикале



Следует отметить, что из многих работ, выполненных разными авторами для решения других задач, также можно почерпнуть доводы в пользу отсутствия 1,2-перехода водорода в радикалах. Так, например, гомолитическое присоединение четыреххлористого углерода или бромтрихлорметана к олефинам типа $\text{R}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ протекает по схеме:



и даже в случае, когда $\text{R}=\text{фенил}$ ³⁴, не образуется продукт $\text{RCHNa} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_3$, что указывает на отсутствие изомеризации радикала $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CCl}_3$ в более устойчивый бензильный радикал $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_3$.

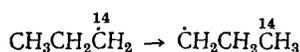
Рассмотрение вышеприведенного материала показывает, что до настоящего времени нет ни одного надежно доказанного случая 1,2-перехода водорода в радикалах.

Б. Миграция водорода к более отдаленному атому, несущему свободную валентность

Миграцию водорода к более отдаленному радикальному центру наблюдали на ряде примеров. Следует отметить, что во многих случаях не удалось объективно установить, от какого именно атома углерода мигрировал атом водорода.

1,3-Миграция водорода. Надежных данных, показывающих 1,3-миграцию водорода в углеводородном радикале в растворе, немного.

Реутов и Шаткина нашли²⁹, что пропильный радикал, образующийся при термическом разложении перекиси *n*-бутирила (меченой по α -месту) в растворе претерпевает перегруппировку с 1,3-миграцией водорода:

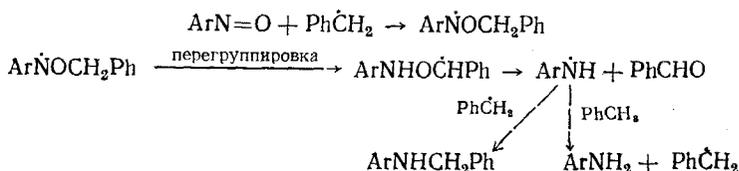


Выход перегруппированного продукта составляет $4,0 \pm 0,5\%$.

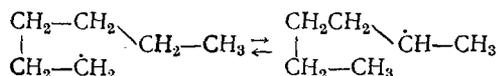
Возможно, что в вышеупомянутой реакции бромистого бутила с магнием в присутствии галогенидов кобальта²⁵, приведшей к получению смеси бутена-1 и бутена-2, образование бутена-2 связано с 1,3-переходом водорода по схеме: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_3$ с последующим диспропорционированием вторичных радикалов. Нам кажется, что описанное в той же работе поведение феноксибутильного радикала, распадающегося с образованием бутена-1, также позволяет заподозрить здесь 1,3-переход водорода по схеме:



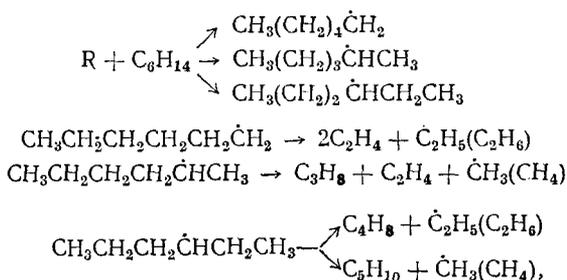
1,3-Миграция водорода от атома углерода к атому азота возможно, имеет место при восстановлении ароматических нитро- и нитрозосоединений бензилрадикалами до аминов³⁵. Авторы предлагают следующую схему реакции:



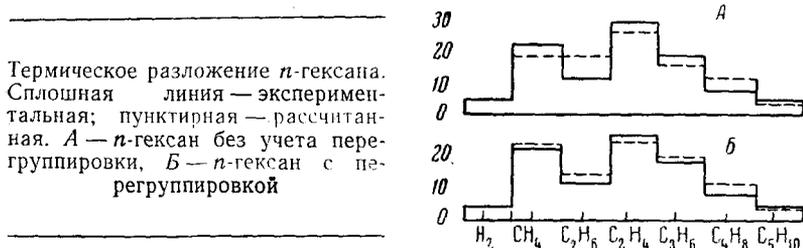
1,5-Миграция водорода. Косяков и Райс³⁶ высказали предположение, что при термическом разложении высших углеводородов образующиеся длинноцепочечные радикалы могут внутримолекулярно изомеризоваться. Они предположили, например, что при разложении *n*-гексана первичный радикал, гексил-1, может изомеризоваться во вторичный — гексил-2 по схеме:



т. е. с 1,5-переходом водорода в радикале. Поскольку энергия активации такого процесса несомненно много меньше, чем энергия разложения радикала, вероятно равновесие между двумя радикалами. Предполагая, что *n*-гексан при малом давлении и температуре 600° распадается по схеме:



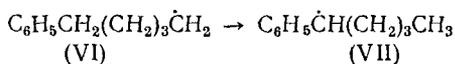
авторы вычислили выход возможных продуктов термического разложения *n*-гексана как в предположении отсутствия изомеризации свободных радикалов; так и возможной изомеризации радикалов с 1,5-переходом водорода. Полученные результаты наглядно представлены на рис.



Как видно из рис., предположение об изомеризации радикалов существенно улучшило совпадение вычисленных результатов с экспериментальными данными. Для более длинноцепочечных радикалов, получаемых, например, крекингом *n*-октана³⁶, *n*-гексадекана³⁷, появляются еще большие возможности изомеризации промежуточно образующихся радикалов, и улучшение расчета выходов продуктов реакции при учете изомеризации становится еще более заметным.

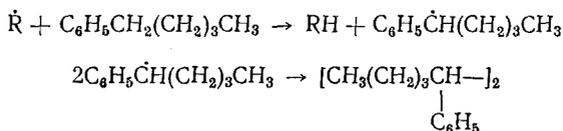
Доказательства в пользу 1,5-перехода водорода в радикале в жидкой фазе мы находим в работе Гроб и Кэмюлера³⁸.

Для исследования вопроса о возможной изомеризации радикала (VI) в радикал (VII):



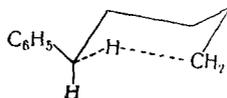
ими был изучен термолит перекиси ϵ -фенилкапроновой кислоты при 85° в присутствии сухого песка. Были получены следующие соединения: CO₂; ϵ -фенилкапроновая кислота; δ -фенилпентильовый эфир ϵ -фенилка-

проновой кислоты; *n*-амилбензол; 1,10-дифенилдекан; 5,6-дифенилдекан и полимерные материалы. Образование 5,6-дифенилдекана (выход 4,5% от теорет.) могло быть обязано внутримолекулярной перегруппировке радикала (VI) в радикал (VII) с последующей рекомбинацией перегруппированных радикалов. Можно, однако, представить, что образование этого соединения связано с действием радикалов, имеющих в реакционной смеси, на *n*-амилбензол с последующей рекомбинацией бензильных радикалов по схеме:

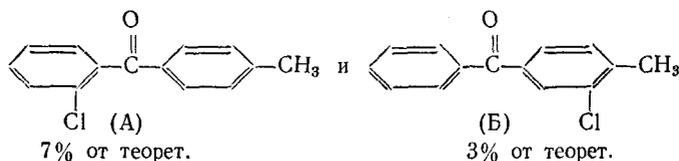


Получение 5,6-дифенилдекана действием радикалов (генерированных распадом перекиси трет.-бутила) на *n*-амилбензол известно. Авторы приводят следующие доводы в пользу внутримолекулярной перегруппировки в данном процессе. При проведении термоллиза (при 110—120°) изучаемой перекиси в кумоле можно было ожидать, что радикалы, реагирующие вне «клетки», будут взаимодействовать с более реакционноспособным кумолом, а не с *n*-амилбензолом, находящимся в растворе в малой концентрации. Таким образом, можно было ожидать уменьшения выхода 5,6-дифенилдекана, если он образуется в результате вторичной реакции с *n*-амилбензолом. Опыт показал увеличение выхода 5,6-дифенилдекана при проведении реакции в кумоле. Причина увеличения выхода не ясна (возможно более высокая температура 110—120° — в кумоле, 85° — без кумола).

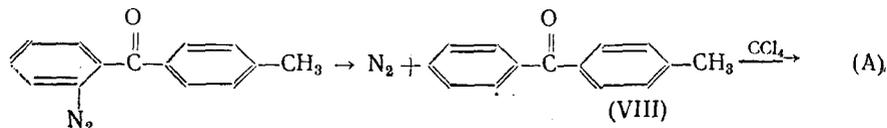
Интересно сопоставить с этим тот факт, что разложение перекиси δ -фенилвалериановой кислоты не приводит к продуктам 1,4-перехода водорода³⁹. Возможно, что такая разница в поведении радикалов $C_6H_5(CH_2)_3\dot{C}H_2$ и $C_6H_5(CH_2)_4\dot{C}H_2$ связана с возможностью осуществления в последнем случае конформации, благоприятной для перегруппировки.



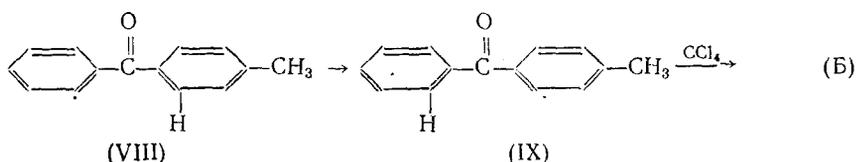
1,5-Переход атома водорода, связанного с ароматическим ядром, допускается для объяснения факта образования изомерных продуктов при разложении 2-(4-метилбензоил)-арилдiazониевых солей⁴⁰. Разложение галоидных арилдiazониевых солей указанного строения проводилось в среде четыреххлористого углерода при pH 7,2. Среди других продуктов получены хлориды строения:



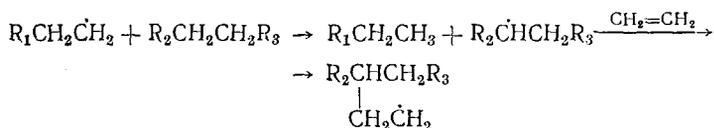
Образование хлорида (A) объясняется реакцией по схеме:



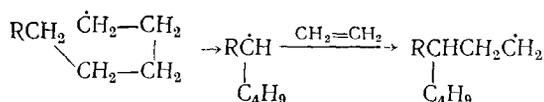
Получение хлорида (Б) объясняется перегруппировкой радикала (VIII) в радикал (IX) с 1,5-переходом водорода и последующей реакцией радикала (IX) с четыреххлористым углеродом по схеме:



Считаем целесообразным отметить, что перегруппировка радикалов с 1,5-миграцией водорода, по-видимому, играет большую роль в процессе радикальной полимеризации этилена и других олефинов, а также диенов и других непредельных соединений (см. например ⁴¹, ⁴²). В последние годы получены данные, показывающие, что молекулы полиэтилена, синтезируемые радикальной полимеризацией под давлением имеют боковые ответвления. В зависимости от условий реакции можно получить полиэтилен с длинными или короткими боковыми цепочками. От характера разветвления в молекуле полиэтилена в значительной степени зависят физико-механические свойства полиэтилена. Высказано предположение ⁴¹, что, по-видимому, имеются два механизма, приводящие к разветвлению цепочки молекулы. Длинные боковые цепочки образуются в результате межмолекулярного переноса водорода по схеме:



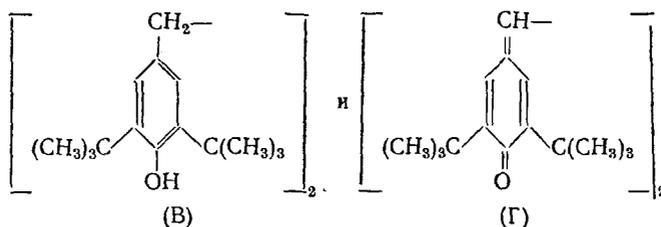
Короткие боковые цепочки образуются в результате внутримолекулярного перехода водорода. Исходя из соображений стерической благоприятности образования в переходном состоянии пяти- и шестичленных циклов, автор постулировал, что внутримолекулярная перегруппировка в основном осуществляется посредством 1,5-перехода водорода в радикале по схеме:



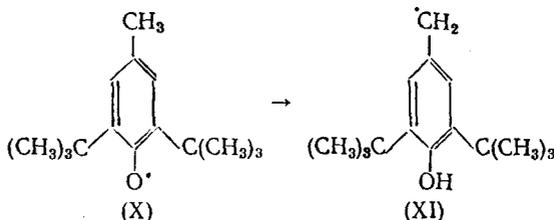
Исследование ИК-спектров полиэтилена, содержащего короткие боковые цепочки ⁴², показало, что число метильных и этильных групп в изученных образцах полиэтилена одинаково. Этот факт истолкован как доказательство отсутствия в полиэтилене образования боковых метильных групп, было высказано предположение, что в полиэтилене короткие боковые цепочки образованы в основном 1,5-переходом атома водорода в радикале; 1,3- и 1,4-переходы водорода также считаются возможными.

Следует отметить, что в литературе описан еще ряд наблюдений, истолкованных как доказательство способности радикалов к изомеризации с переходом водорода от углеродного атома несоседнего с атомом, несущим неспаренный электрон, но в которых не удалось установить, от какого именно атома углерода мигрировал атом водорода.

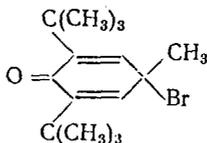
1,6-Миграцией водорода от углерода к кислороду в радикале объясняют факт образования соединений (В) и (Г) при окислении 4-метил-2,6-дитрет.-бутилфенола:



Появление этих продуктов объясняется перегруппировкой радикала (X) в радикал (XI):



Бромид строения



при взаимодействии со ртутью дает те же соединения (B) и (Г), что служит подтверждением такой перегруппировки.

Таким образом, в настоящее время безусловно установлена способность радикалов в растворах изомеризоваться с переходом водорода от одного атома к другому, но не соседнему.

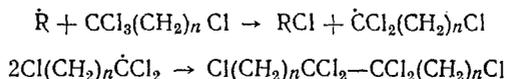
Явление изомеризации радикалов в растворе с миграцией водорода пока еще очень мало изучено. В частности, неизвестно влияние строения радикала, природы растворителя, температуры и других условий на эту реакцию, нет каких-либо количественных данных, характеризующих процесс.

При изучении механизмов реакции радикального замещения, реакционной способности и стабильности радикалов в растворах и многих других вопросов безусловно необходимо считаться с возможностью перегруппировки первоначально образующихся радикалов за счет перехода атома водорода.

II. ПЕРЕГРУППИРОВКА РАДИКАЛОВ С МИГРАЦИЕЙ ХЛОРА.

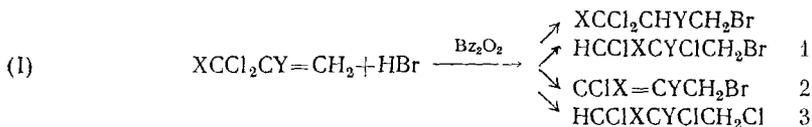
1,2-МИГРАЦИЯ ХЛОРА

Исследование химических превращений полихлоруглеводородов, содержащих трихлорметильную группу показало, что CCl_3 -группа активна в реакциях гомолитического характера⁴⁴. Так, при действии на α, α, ω -тетрахлоралканы магнийорганических соединений в присутствии хлористого кобальта атакуется CCl_3 -группа, причем образуются соединения строения: $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n\text{CCl}_2\text{CCl}_2(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$. Аналогично течет взаимодействие α, α, ω -тетрахлоралканов с медью и никелем. По-видимому, эта реакция идет через стадию гомолитического отрыва атома хлора от молекулы тетрачлоралкана по схеме:

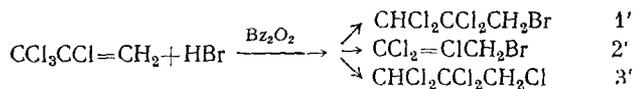


финам в присутствии перекисей имеет цепной радикальный механизм. Чисто гомолитический характер реакций, представленных в табл. 1, подчеркивается тем, что в отсутствие инициаторов радикальных процессов реакции между бромистым водородом и перечисленными в табл. 1 соединениями не идут. Цепной характер этих реакций подтверждается тем, что добавление ничтожных количеств ингибиторов полностью останавливает реакцию. Присоединение HBr проводилось насыщением раствора 0,5 г перекиси бензоила в 0,1—0,6 моля полигалоидалкена при 50—70°.

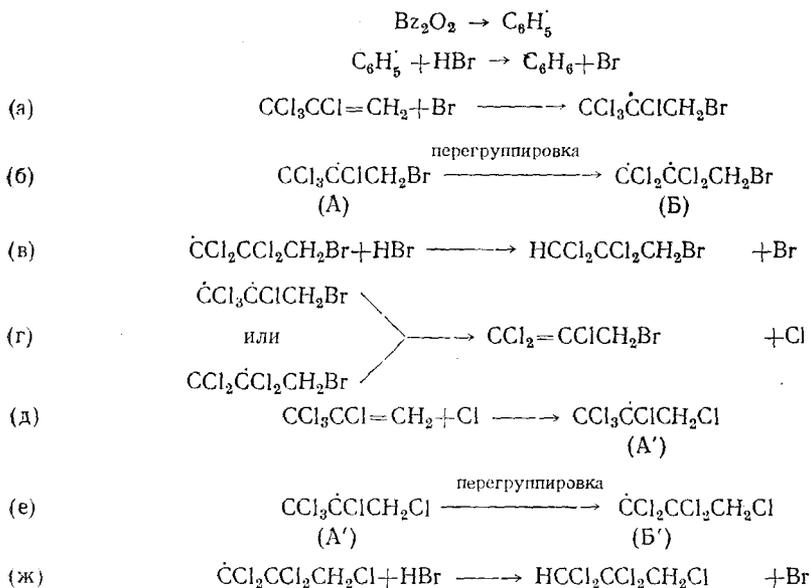
В общем случае реакция приводит к образованию смеси продуктов:



Так, в примере 4 табл. 1 для $X = \text{Cl}$, $Y = \text{Cl}$ получены соединения 1' и 3':



Предложен следующий механизм для этого процесса:



Эта схема аналогична схеме «перекисного эффекта» Караша, но включает на стадиях (б) и (е) перегруппировку радикалов (А) и (А') в радикалы (В) и (В'), а на стадии (г) элиминирование атома хлора, что ведет к развитию цепного процесса,— стадии (д), (е), (ж),— вполне аналогичного основному процессу, стадии (а), (б), (в), вызванному появлением в системе атомов брома. Явление элиминирования хлора, ведущее к стабилизации промежуточно образующихся радикалов, довольно часто наблюдается в гомолитических реакциях⁴⁸⁻⁵¹.

Следует отметить, что введение фтора или водорода в тригалогидметильную группу непредельных соединений (№№ 5 и 7, табл. 1, и № 3, табл. 3) затрудняет перегруппировку изучаемых радикалов и наряду с перегруппированными продуктами образуются и неперегруппированные продукты присоединения.

ТАБЛИЦА 2

Присоединение различных реагентов к 3, 3, 3-трихлорпропену

№№ пп	Реагент	Инициатор	Раствори- тель	Темпе- ратура реак- ции, С°	Продукты реакции (выход, % от теорет.)				Ссылки на литера- туру
					Нерегруппированный	Регруппированный	Регруппированный с присоединением Cl	Непредельные	
1	BrCCl ₃	(C ₆ H ₅ CO) ₂ O ₂		100		BrCCl ₂ CHCl—CH ₂ CCl ₃ 18	BrCCl ₂ CHCl—CH ₂ Cl 14	CCl ₂ =CH—CH ₂ CCl ₃ 26	52
2	Br ₂		CH ₃ COOH	20	CCl ₃ CHBr—CH ₂ Br 80				58
3	Br ₂	Освещение лам- пой накалива- ния (150 W)	CHCl ₃		CCl ₃ CHBr—CH ₂ Br 70	CCl ₂ Br—CHCl—CH ₂ Br* 30			58
4	Br ₂	(C ₆ H ₅ CO) ₂ O ₂	CCl ₄	80	CCl ₃ CHBr—CH ₂ Br 47	CCl ₂ Br—CHCl—CH ₂ Br* 53			58
5	C ₆ H ₅ SH**			115	CCl ₃ CH ₂ CH ₂ SC ₆ H ₅ 27				59
6	C ₆ H ₅ SH	Освещение лам- пой накалива- ния (150 W)		80—90		CHCl ₂ CHCl—CH ₂ SC ₆ H ₅ 30		CCl ₂ =CHCH ₂ SC ₆ H ₅ 11	59
7	C ₆ H ₅ CH ₂ SH	То же		110—115		CHCl ₂ —CClH—CH ₂ SCH ₂ — C ₆ H ₅ 11		CCl ₂ =CH—CH ₂ — S CH ₂ C ₆ H ₅ 39	59
8	n-C ₈ H ₁₇ SH	» »		110—115				CCl ₂ =CHCH ₂ SC ₈ H ₁₇ -n 30	60

* Выход в % на сумму полученных продуктов.

** Реакция проводилась в присутствии серы как ингибитора гомолитического процесса.

ТАБЛИЦА 3

Гомолитическая изомеризация соединений типа: $\text{XCCl}_2\text{CBr}=\text{CH}_2$

№№ пп	Полигаллоидалкены	Анионотропная изомеризация под влиянием SbCl_5	Гомолитическая изомеризация	Взаимодействие с различными реагентами					Ссылки на литературу
				Реагенты	Продукты реакции		Выход продуктов реакции, % от теор.	% перегруппировки	
					Непредельные	Продукты присоединения			
1	$\text{CCl}_2\text{CBr}=\text{CH}_2^*$	$\text{CCl}_2=\text{CBr}-\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{Br}^{**}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$	$\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_5$	—	55	100	61
				$\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$	$\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{SC}_4\text{H}_9$	—	30	100	60
				$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}+\text{S}$	—	$\text{CCl}_3\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_5$	38	0	
2	$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CBr}=\text{CH}_2^*$	$\text{CH}_3\text{CCl}=\text{CBr}-\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{CCl}=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{Br}^{**}$ + димер* (B)	HBr^+ + $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2$	$\text{CH}_3\text{CCl}=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{Br}$	—	90	100	62
3	$\text{CFCl}_2-\text{CBr}=\text{CH}_2^*$		$\text{CFCl}=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{Br}^{***}$ + димер* (B)	HBr (УФ-свет)	$\text{CFCl}=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{Br}$ (A)	$\text{CFCl}_2-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}^+$ (B) + димер* (B)	78 (B); 3 (A); 9 (B);	4****	63
				нагревание с $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2$	$\text{CFCl}=\text{CClCH}_2\text{Br}$ (A)	димер* (B)	46 (A); 49 (B);	100****	

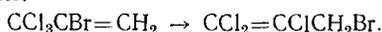
* №№ 1 и 2 после некоторого индукционного периода претерпевают гомолитическую изомеризацию в $\text{XCClX}=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{Br}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{CH}_3$); № 3 при стоянии превращается в димер (B) строения: $\text{CH}_2\text{Br}-\text{C}(\text{CFCl}_2)\text{Br}-\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CFCl}$; №№ 1, 2, 3 при взаимодействии с диалкиламином образуют амины строения: $\text{CXCl}=\text{CBr}-\text{CH}_2\text{NR}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{F}, \text{CH}_3$).

** Освещение УФ-светом.

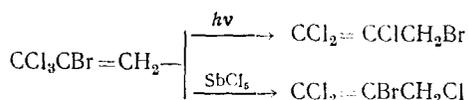
*** Нагревание или освещение УФ-светом.

**** Не считая выход димеров.

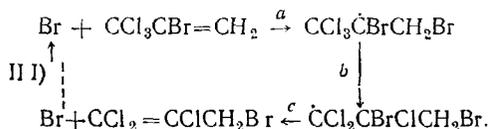
Изомеризация происходит при стоянии образца этого соединения ($\text{CCl}_3\text{CBr}=\text{CH}_2$) после некоторого индукционного периода (в течение 1—2 суток) или при освещении ртутной лампой в течение нескольких минут без нагревания:



Радикальный, цепной механизм этой перегруппировки доказан следующими наблюдениями. Процесс перегруппировки инициируется освещением вещества УФ-светом и ингибируется прибавлением небольших количеств ингибиторов (гидрохинона, диметиланилина). Гомолитическая изомеризация этого соединения по направлению отличается от гетеролитической аниотропной его изомеризации, текущей по аллильному типу:

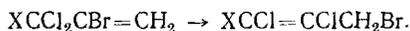


Для гомолитической изомеризации предложена схема:



Результаты изучения других примеров изомеризации такого типа сведены в табл. 3.

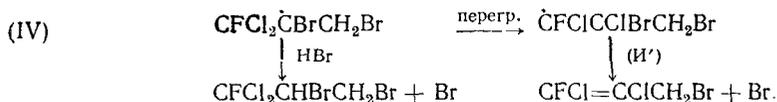
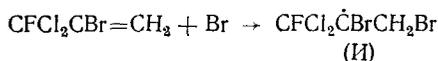
Соединения типа $\text{XCCl}_2\text{CBr}=\text{CH}_2$, где $\text{X}=\text{CH}_3$, F, также способны изомеризоваться при освещении УФ-светом или при нагревании с перекисью бензоила по схеме:



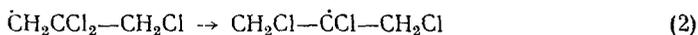
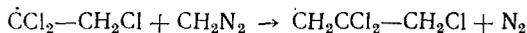
3,3-Дихлор-2-бромбутен-1 (№ 2, табл. 3) под действием SbCl_5 изомеризуется по гетеролитическому типу с образованием аллильного изомера 1,3-дихлор-2-бромбутена-2, то же исходное соединение при воздействии УФ-света изомеризуется по гомолитическому типу с образованием 2,3-дихлор-1-бромбутена-2. 3-Фтор-3,3-дихлор-2-бромпропен-1 (№ 3, табл. 3) при освещении УФ-светом гомолитически изомеризуется в 1-фтор-1,2-дихлор-3-бромпропен-1; наряду с этим идет образование димера, имеющего, по-видимому, строение $\text{CH}_2\text{BrC}(\text{CFCl}_2)\text{BrCH}_2\text{CCl}=\text{CClF}$.

Рассматриваемая изомеризация вещества типа $\text{XCCl}_2\text{CBr}=\text{CH}_2$ связана с тем, что радикалы, имеющие систему связей $\begin{array}{c} | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}-\text{Br} \\ | \quad | \end{array}$, чрезвычайно легко отщепляют атом брома, стабилизируясь с образованием непредельных соединений [процесс с схема (III)]. В связи с этим в случае соединений строения: $\text{XCCl}_2\text{CBr}=\text{CH}_2$, где $\text{X}=\text{Cl}$, CH_3 , не удастся осуществить гомолитическое присоединение даже таких веществ, как бромистый водород и тиофенол, являющихся, как известно, весьма эффективными переносчиками цепи реакции (№№ 1 и 2, табл. 3); во всех случаях образующиеся исходные радикалы типа $\text{XCCl}_2\dot{\text{C}}\text{BrCH}_2\text{Y}$, где $\text{X}=\text{Cl}$, CH_3 ; $\text{Y}=\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$, изомеризуются в радикалы $\text{XCClCClBr} \cdot \text{CH}_2\text{Y}$, которые стабилизируются с отщеплением брома и образованием непредельных соединений $\text{XCCl}=\text{CClCH}_2\text{Y}$. Лишь в случае присоединения бромистого водорода к 3-фтор-3,3-дихлор-2-бромпропену-1 при освещении УФ-светом (№ 3, табл. 3) наряду с непредельным соединением ($\text{CFCl}=\text{CClCH}_2\text{Br}$) образовался также и предельный продукт присоединения ($\text{CFCl}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}$). Последний, однако, образовался из неперегруппированного радикала, в то время как перегруппированный радикал

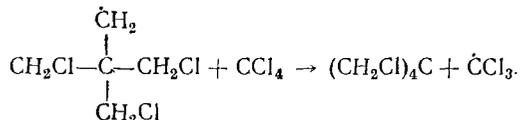
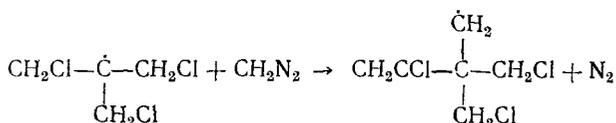
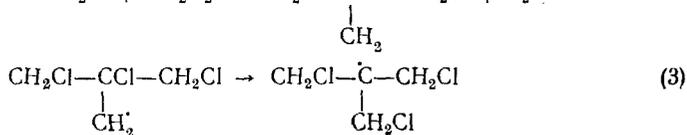
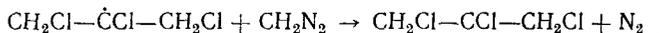
стабилизировался только отщеплением брома и образованием непредельного соединения (см. схему IV):



Необходимо отметить, что 1,2-миграция хлора наблюдалась и в других реакциях. Так, Урри⁶⁴, исследуя взаимодействие диазометана с четыреххлористым углеродом при освещении, получил с 60%-выходом тетрахлорметилметан. Так как эта реакция в темноте идет очень медленно, ускоряется при освещении и ингибируется дифениламином, этот процесс является радикальным и цепным. Предложенный механизм образования тетрахлорметилметана включает на стадиях (1), (2), (3) схемы (V) перегруппировку с переходом атома хлора от трихлорметильной группы и затем от дихлорметильной группы и хлорметильной — к соседнему атому углерода, несущему неспаренный электрон.

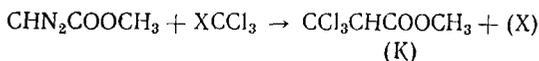


(V)



В этой реакции можно было бы предположить, что взаимодействие диазометана с четыреххлористым углеродом протекает путем «внедрения» бирадикала $\cdot\text{CH}_2$ с разрывом связи $\text{C}-\text{Cl}$, что также должно было бы привести к образованию тетрахлорметилметана. Однако, CH_3CCl_3 и $\text{CH}_2\text{ClCCl}_3$ в тех же условиях не реагируют с диазометаном, поэтому данное предположение было отвергнуто.

Аналогично протекает взаимодействие диазометана с бромтрихлорметаном, хлороформом, метиловым эфиром трихлоруксусной кислоты⁶⁴. Метилдиазоацетат реагирует с хлороформом, четыреххлористым углеродом и бромтрихлорметаном с образованием перегруппированных продуктов по следующей схеме⁶⁵.



(где X = H, Cl, Br);

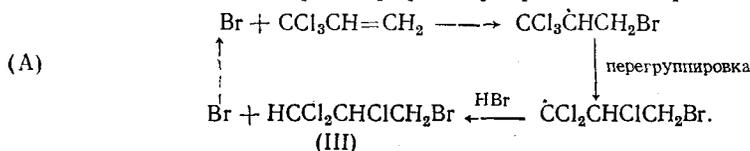
Из этой таблицы можно вывести следующий ряд увеличения стабильности радикалов:



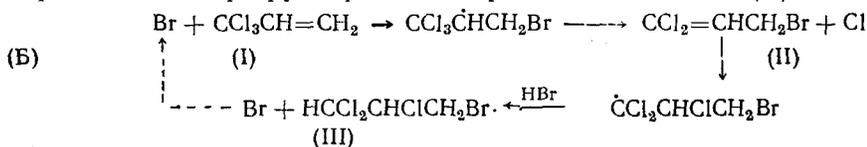
где R — полигалондалкильные радикалы.

Совпадение левой части этого ряда с известным рядом относительной стабильности углеводородных радикалов (первичные < вторичные < третичные), подчеркивает правильность предположения о том, что главной причиной перегруппировки является образование радикалов, более стабильных в изучаемых условиях.

Накопленный экспериментальный материал позволяет утверждать, что в рассматриваемой перегруппировке имеет место внутримолекулярный переход атома хлора. Например, в случае гомолитического присоединения HBr, к 3,3,3-трихлорпропену процесс изображается схемой (А):

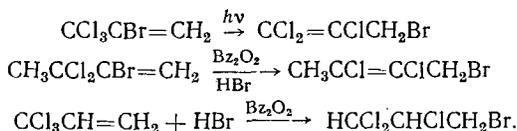


Альтернативной возможностью является переход атома хлора в реакционный объем с последующим присоединением по двойной связи с образованием перегруппированного радикала по схеме (Б):

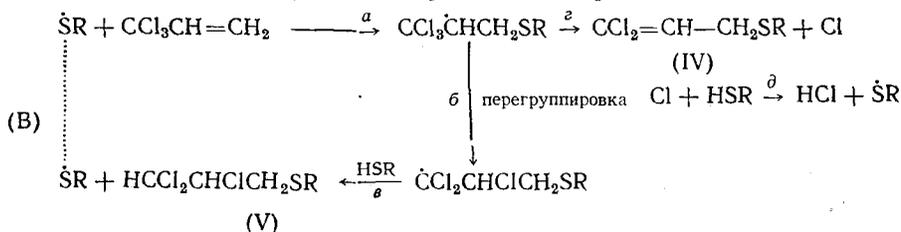


Известно, однако, что атом хлора гораздо легче присоединяется к веществам типа (I), чем (II) и, следовательно, процесс по схеме (Б) не может обеспечить наблюдаемое преимущественное образование перегруппированного вещества (III).

Основным доводом в пользу предположения о внутримолекулярном характере перехода атома хлора является тот факт, что в ряде изученных случаев в процессе перегруппировки вовсе не образуются какие-либо продукты, связанные с межмолекулярным переходом хлора. Ниже следующие схемы описывают примеры перегруппировок рассматриваемого типа, проходящие с почти количественным выходом единственного продукта реакции:

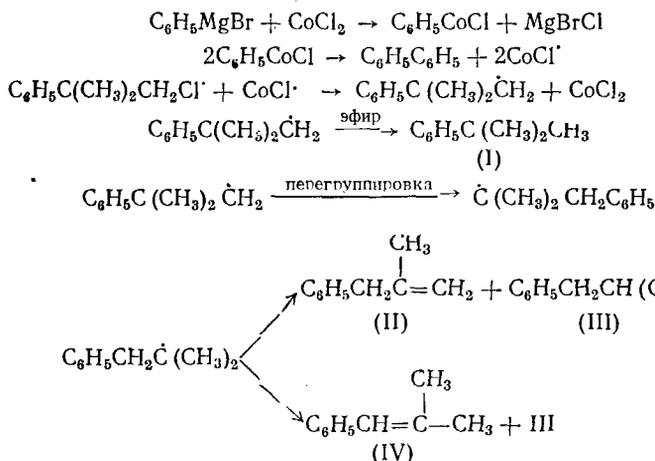


В ряде случаев наряду с внутримолекулярным переходом хлора возможен и межмолекулярный переход, что всегда приводит к образованию побочных продуктов, см., например, схему (B), описывающую гомолитическое присоединение тиолов к 3,3,3-трихлорпропену с образованием как перегруппированных соединений (V) по схеме а, б, в, так и непредельных соединений (IV) и хлористого водорода по схеме а, г, д.



III. ПЕРЕГРУППИРОВКА РАДИКАЛОВ С МИГРАЦИЕЙ АРИЛЬНЫХ ГРУПП
 А. 1,2-МИГРАЦИЯ АРИЛЬНЫХ ГРУПП

В настоящее время известен ряд свободнорадикальных перегруппировок, которые протекают путем 1,2-перехода арильных групп. Впервые подобную перегруппировку описали Урри и Караш⁶⁷ в 1944 г. на примере нефильного радикала. Они нашли, что при действии фенолмагнийбромида на 1-хлор-2-фенил-2-метилпропан (неофилхлорид) в присутствии хлористого кобальта образуется с 55% выходом смесь углеводородов (I) — (IV), которая соответствует 50% перегруппировки. Для этой реакции предложена схема:

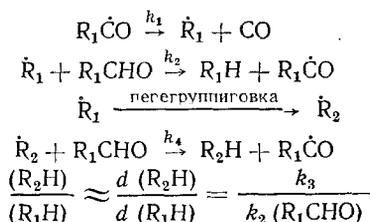


Аналогичная перегруппировка протекает при катализируемом трет.-бутилперекисью декарбонилировании β-фенилизовалерианового альдегида. В результате реакции были выделены с приблизительно одинаковыми выходами трет.-бутилбензол и изобутилбензол⁶⁸. Сьюболд⁶⁹ изучил влияние разбавления и температуры на перегруппировку в этой реакции. Оказалось, что соотношение продуктов реакции (изобутилбензол: трет.-бутилбензол) значительно зависит от концентрации альдегида и лишь в малой степени от температуры (см. табл. 4).

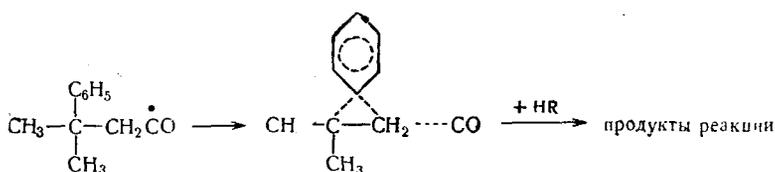
ТАБЛИЦА 4

Температура, °C	Концентрация альдегида в молях в хлор бензоле	% перегруппировки
130	6,4	51
130	1	80
130, 150	без растворителя	57±3
170	то же	63±3

Зависимость степени перегруппировки от концентрации послужила аргументом в пользу того, что перегруппировка протекает через образование свободного нефильного радикала и последующей миграцией фенила с образованием фенилизобутильного радикала по схеме:



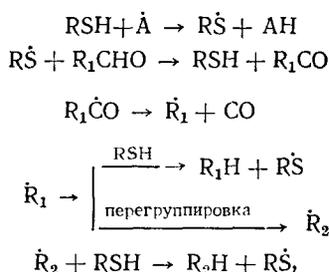
Другой возможностью протекания перегруппировки, по аналогии с гетеролитическими перегруппировками, является участие фенильной группы в реакции путем мостикового переходного состояния, например, по схеме:



Здесь соотношение продуктов реакции не должно было бы зависеть от концентрации донора водорода, в данном случае альдегида.

Следует отметить также, что полученный декарбонилированием соответствующего альдегида радикал 1,1-диметил-2-фенилэтил не перегруппировывается в неофильный радикал (№ 11, табл. 5).

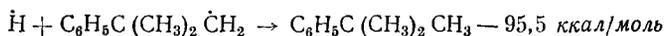
В дальнейшем^{9, 24, 70} было показано, что степень перегруппировки при декарбонилировании альдегидов уменьшается с добавлением в реакцию донора водорода, например, бензилмеркаптана или тиофенола. Такая реакция может быть изображена следующей схемой:



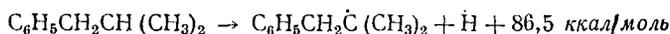
где $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$.

Известно^{71, 72}, что константы переноса цепи для меркаптанов значительно выше, чем для альдегидов, т. е. меркаптаны являются лучшими донорами водорода в свободнорадикальных реакциях, чем альдегиды. Это подтверждают данные Слафа²⁴, который нашел, что при декарбонилировании 3-фенилпропионового альдегида в присутствии бензилмеркаптана-Т боковая цепь полученного этилбензола содержала тритий. Таким образом, в результате добавки меркаптана уменьшается время жизни радикала и он не успевает перегруппироваться. Отсутствие перегруппировки при катализируемом перекисями хлорировании трет.-бутилбензола⁷³ Сьюболд⁶⁹ объясняет тем, что скорость взаимодействия неофильного радикала с хлором выше скорости перегруппировки.

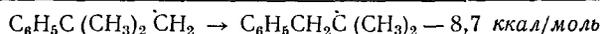
Факт слабой зависимости соотношения продуктов реакции от температуры показывает, что энергии активации перегруппировки и отрыва водорода от альдегида приблизительно равны. Для последнего процесса $E = 7-8$ ккал/моль. Сьюболд⁶⁹ приводит также расчет теплоты миграции фенила в неофильном радикале:



(предполагается, что эта величина такая же, как в неопентане)



(как в изобутане)



Кроме разобранных выше примеров, перегруппировка неофильного радикала наблюдалась также при реакции разложения перекиси β-фенилизовалерила⁷⁴, при действии брома на серебряную соль β-фенилизовалериановой кислоты. В последнем случае имеются противоречивые

ТАБЛИЦА 5

Декарбонирование альдегидов RCHO при нагревании до 130—150°

№№	R	Мигрирующая группа	Температура реакции, °С	Продукты реакции, суммарный выход в %	% перегруппировки	Ссылка на литературу
1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C_6H_5	130	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}; \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	71	68,69
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	130	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}; \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}; \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	55	78
3	$\begin{array}{c} (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C_6H_5		$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_2$	34	26
4	$\begin{array}{c} (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$	C_6H_5	140	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5; \quad (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	24,3	27
5	$\begin{array}{c} (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C_6H_5		$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5; \quad (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$	33	26
6	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	<i>p</i> - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	140	<i>p</i> - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_5$ нейтрализованный <i>p</i> -нитрофенил углеводород	4	27

ТАБЛИЦА 6

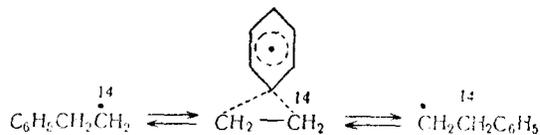
Перегруппировки в процессе реакций гриньяровских реактивов в присутствии солей кобальта

№№	R	Реакция	Продукты реакци. суммарный выход в %	% перегруппки	Ссылки на литературу
1	$C_6H_5\overset{14}{C}H_2CH_2$	$RBr+Mg+CoBr_2$	$C_6H_5CH=CH_2$; $C_6H_5CH_2CH_3$	44	19-20 80
2	$C_6H_5\overset{14}{C}(CH_3)CH_2$	$RBr+Mg+CoBr_2$	$C_6H_5\overset{14}{C}(CH_3)CH$; $C_6H_5\overset{14}{C}(CH_3)C=CH_2$; $C_6H_5(CH_2CH_2)_2CH_3$; $C_6H_5CH=CHCH_3$, $C_6H_5CH_2CH=CH_2$	17	40 80
3	$C_6H_5\overset{14}{C}(CH_3)CH_2$	$RCI+C_6H_5MgBr+CoCl_2$	$C_6H_5C(CH_3)_2CH_3$; $C_6H_5CH_2\overset{14}{C}(CH_3)CH=CH_2$; $C_6H_5CH_2CH(CH_3)_2$; $C_6H_5CH=C(CH_3)_2$	55	50 67
4	$p-CH_3C_6H_4\overset{14}{C}(CH_3)CH_2$	$RCI+C_6H_5MgBr+CoCl_2$	$p-CH_3C_6H_4\overset{14}{C}(CH_3)CH_2$; $p-CH_3C_6H_4CH_2\overset{14}{C}(CH_3)CH$; $p-CH_3C_6H_4CH_2\overset{14}{C}(CH_3)C=CH_2$; $p-CH_3C_6H_4CH=CHCH_3$	54,6	36 78

путями. Например, при декарбонилировании фенилизовалерианового альдегида (№ 1, табл. 5) радикалы реагируют путем отрыва водорода от альдегида, а при декарбонилировании β-, β-дифенилмасляного альдегида (№ 3, табл. 5) радикал димеризуется; трифенилэтильные радикалы (№ 4, табл. 5) в этих условиях стабилизируются в основном диспропорционированием.

Перегруппировка существенно зависит от степени замещения у β-углеродного атома таким образом, что при увеличении числа заместителей увеличивается количество перегруппированных продуктов. Такое увеличение может зависеть от ряда факторов: стерического напряжения в исходном радикале, стремления к образованию более стабильного радикала (перегруппировка первичного во вторичный или в третичный радикал) и др. (ср. №№ 1, 10, 11 в табл. 5 и 1, 2, 3 в табл. 6).

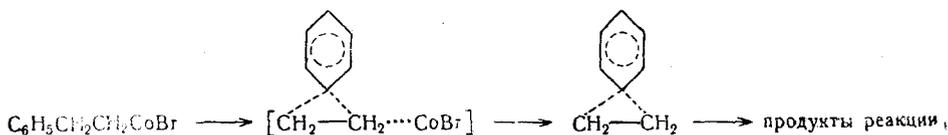
В случае фенилэтильного (№ 10, табл. 5 и № 1, табл. 6) радикала отсутствуют структурные факторы, благоприятствующие перегруппировке. Здесь движущей силой может быть образование мостикового переходного состояния, где неспаренный электрон рассредотачивается в фенильном ядре:



В результате можно было ожидать 50% перегруппировки. Однако практически указанное равновесие не достигается и выходы перегрупп-

пированных продуктов оказываются значительно ниже. Так, при декарбонилировании 3-фенилпропионового-2-С¹⁴ альдегида перегруппировка протекает всего на несколько процентов. Как и в случае с нефильным радикалом, перегруппировка зависит от разбавления и от добавки меркаптана, что трактуется как довод в пользу протекания реакции через свободный 2-фенилэтильный-С¹⁴ радикал. Степень перегруппировки в этом случае увеличивается с температурой. Таким образом, в отличие от нефильного радикала, энергия активации миграции фенила в фенилэтильном радикале несколько выше, чем энергия отрыва атома водорода от альдегида.

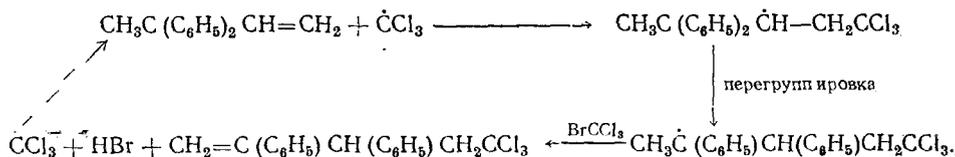
Большая степень перегруппировки в реакции 2-фенилэтилбромидом с магнием в присутствии бромистого кобальта (№ 1, табл. 6) может быть объяснена большей продолжительностью жизни радикала в этой реакции. Возможно также, что разложение фенилэтилкобальтгалогенида идет синхронно с перегруппировкой, например, по схеме⁸⁰:



Вопрос об образовании неклассических переходных состояний может быть разрешен путем изучения стереоспецифичности миграции групп.

На рассматриваемую перегруппировку значительное влияние оказывает также характер замещения у β-углеродного атома. Кэртин с сотрудниками^{26, 27} изучили декарбонилирование ряда арилзамещенных альдегидов (№№ 3, 4, 5, 6, 9 в табл. 5). Полученные ими результаты показывают, что при замене метильных групп нефильного радикала фенильными увеличивается способность радикалов к перегруппировке. Так, при декарбонилировании β,β-дифенилмасляного альдегида, β,β,β-трифенилпропионового альдегида и β,β,β-трифенил-α-метилпропионового альдегида были получены только перегруппированные продукты декарбонилирования. Перегруппировка β,β,β-трифенилэтильного радикала наблюдалась также при термическом разложении (С₆Н₅)₃ССН₂С(=О)N=NC(=О)СН₂С(С₆Н₅)₃⁸¹ с образованием β,β,α-трифенилэтана и трифенилэтилена приблизительно в равных количествах.

Была найдена⁸² также перегруппировка при катализируемом перекисью присоединении масляного альдегида к 3,3-дифенилбутену-1; в результате реакции был получен 2,3-дифенилоктанон-4. Аналогичная перегруппировка наблюдалась⁸³ и при взаимодействии этого дифенилбутена с бромтрихлорметаном в присутствии перекиси бензоила:



Интересно отметить, что при гомолитическом присоединении к тому же дифенилбутену бутилмеркаптана или тиолуксусной кислоты не происходит миграции фенильной группы.

Наличие пара-анизильной группы в α-фенил-α-анизил-этильном радикале (№ 9, табл. 5) подавляет перегруппировку, в реакции выделили только α-фенил-α(р-анизил)-этан.

Относительно влияния других заместителей имеется очень мало данных. Уайлт и Филип^{70, 79} изучили влияние на перегруппировку включения циклопентильного и циклогексильного колец в молекулу альдеги-

да. Оказалось, что размер кольца при катализируемом перекисью трет.-бутила декарбонилировании альдегидов строения



заметно влияет на степень перегруппировки (см. №№ 7, 8 в табл. 5). Влияние температуры и добавок меркаптанов иллюстрируется табл. 7.

Сильное влияние на перегруппировку добавок бензилмеркаптана авторы рассматривают как подтверждение свободно-радикального характера реакции с участием радикалов:

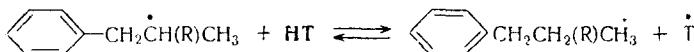
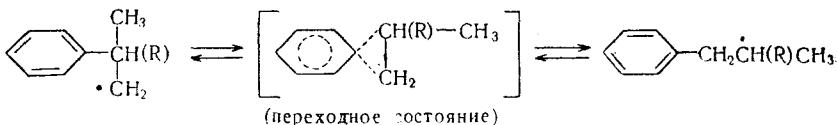
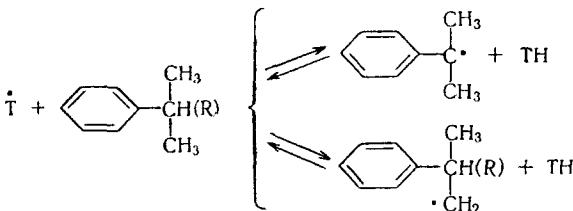
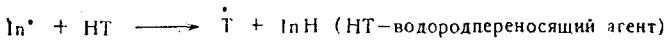
ТАБЛИЦА 7



R	% перегруппировки при различных температурах			
	140°	190°	132° (в хлорбензоле)	160° 20 мол.-% бензил-меркаптана
1-фенилциклопентил	63	71	92	3
1-фенилциклогексил	89	91	94	50

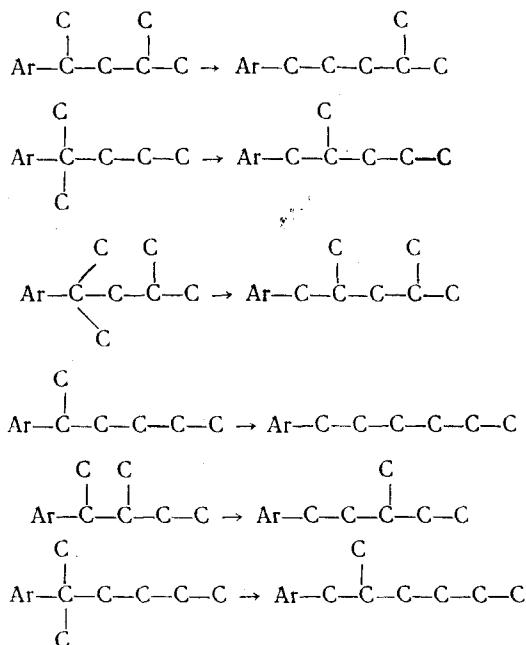
Процент перегруппировки рассчитывали по соотношению образующихся углеводов, которые были получены в случае циклопентильного производного с выходами 64—74%, а в случае циклогексильного — 21—47%.

Представление об 1,2-миграции фенила было использовано для объяснения изомеризации некоторых алкилбензолов в процессе пиролиза при высоком давлении^{84, 85}. Так, при пропускании через нагретую медную трубку (816 ат., 479—528°) изопропилбензола, *p*-изопропилтолуола и втор.-бутилбензола были получены кроме других продуктов, соответственно, *n*-пропилбензол, *p*-*n*-пропилтолуол и *n*-бутилбензол (последний с малым выходом)⁸⁵. Совсем недавно Слаф и Рэлей⁸⁵ нашли, что при проведении пиролиза этих алкилбензолов в автоклаве в присутствии эффективных агентов переноса цепи выходы перегруппированных алкилбензолов повышаются. Агенты переноса цепи C₆H₅SH, H₂S и т. п. вводят либо непосредственно, либо они образуются в результате пиролиза галоген- или серусодержащих промоторов. Лучшими промоторами авторы считают органические бромиды. Предложен следующий механизм этой изомеризации:

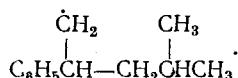


Относительная трудность отрыва водорода из β -положения в изо-пропилбензоле, по-видимому, компенсируется выводом образующегося радикала из системы равновесия путем 1,2-миграции фенила и дальнейшими превращениями изомерного радикала

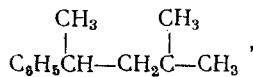
Подобные изомеризации с 1,2-миграцией арила наблюдались также при термическом алкилировании (410—420 ат.; 400—485°) алкилбензолов олефинами^{86, 87, 88} в следующих системах:



Например, алкилирование этилбензола изобутиленом⁸⁶ привело к 2-метил-4-фенилпентану и 1-фенил-4-метилпентану, образование которых объясняется миграцией фенила в радикале:



Последний может образоваться либо в результате 1,4-миграции водорода в промежуточнообразующемся при алкилировании радикале:



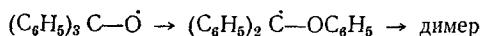
либо отрывом водорода из α -метильной группы 2-метил-4-фенилпентана (ср. с изомеризацией алкилбензола).

Б. Перегруппировки радикалов с 1,2-миграцией арильных групп от углерода к кислороду

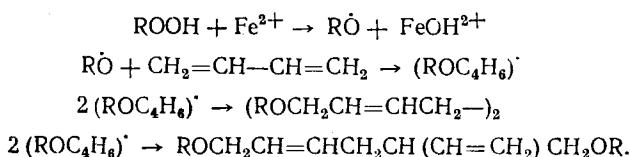
Согласно термодинамическим расчетам, перегруппировки алкоксильных радикалов $\text{R}_3\text{C}-\dot{\text{O}}$ с миграцией групп к кислороду должны протекать с выигрышем энергии⁸⁹. Однако на практике подобные перегруппировки наблюдаются только в радикалах, содержащих три арильные группы $\text{Ar}_3\text{C}-\dot{\text{C}} \rightarrow \text{Ar}\dot{\text{C}}-\text{OAr}$.

Караш, Фоно и Нуденберг⁹⁰ заключили, что образование дифенилового эфира бензпинакона при термическом разложении трифенилметилперекиси⁹¹ и трифенилметилгипонитрила⁹², а также при разложе-

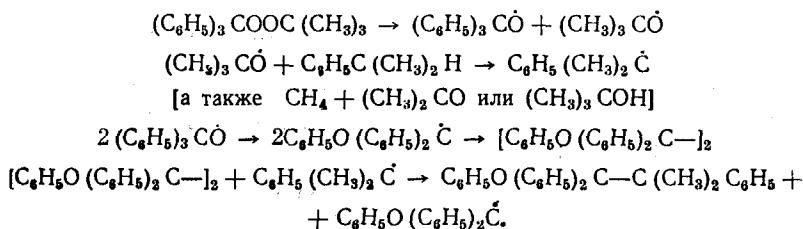
нии трифенилметилгидроперекиси в присутствии солей двухвалентного железа, идет путем перегруппировки свободного радикала:



Прямое подтверждение образования свободных радикалов в реакции разложения гидроперекисей в присутствии солей железа было получено Карашем и сотрудниками⁹³ на примере трет.-бутоксид-радикала и кумокси-радикала; в присутствии бутадиена были получены продукты взаимодействия радикалов с олефинами:



С целью определения относительной способности арильных групп к миграции Караш и сотрудники⁹⁴ изучили термическое разложение трет.-бутилтриарилметилперекисей в растворе кумола. Предложена следующая схема реакции:



Степень перегруппировки определяли гидролизом продукта реакции с последующим определением фенолов (до гидролиза продукт содержал лишь незначительное количество фенолов). Таким образом, были изучены перегруппировки радикалов $\text{ArC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\dot{\text{O}}$, (где $\text{Ar} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, α -нафтил, p -бифенил), и по соотношению ароксипроизводных судили о миграционной способности указанных групп в данных соединениях. Оказалось, что способность к миграции фенила и толила приблизительно равны. Скорость миграции α -нафтил и p -бифенил групп в шесть раз больше скорости миграции фенильной группы.

Были сделаны попытки сравнить способность к миграции p -нитрофенила и фенила. При термическом разложении нитрофенилдицилметилгидроперекиси⁹⁵ были получены следующие соединения: фенол, p -нитрофенол, p -нитробензофенон, p -нитрофенил-дифенилкарбинол и дифенил. Большое количество p -нитрофенола в отсутствие бензофенона дает основание для заключения о большей скорости миграции нитрофенила по отношению к фенилу, но механизм реакции остается неясным. Не было получено более определенных данных и при термическом разложении трет.-бутил- p -нитрофенилдицилметилгидроперекиси⁹⁴:

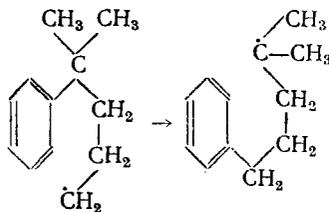


Следует отметить, что и в области углерод-углеродных перегруппировок были получены результаты, на основании которых сделаны аналогичные выводы о миграционной способности некоторых арильных групп. Например, на основании того, что соотношение перегруппированных и неперегруппированных продуктов в реакции декарбонирования фенилизвалерианового и p -толилизвалерианового альдегидов близко (№№ 1, 2 в табл. 5), то же самое и в реакциях неофилхлорида и p -метилнеофилхлорида с реактивом Гриньяра в присутствии хлористого кобальта (№№ 3, 5 в табл. 6) делается вывод о равенстве 1,2-

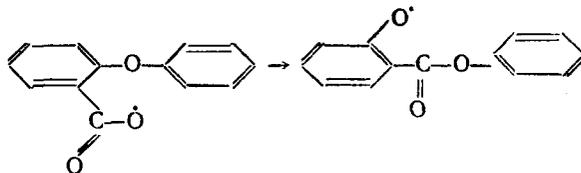
миграционной способности фенила и *p*-толила. При декарбонилировании β,β -дифенил- β -*p*-нитрофенилпропионового альдегида (№ 6, табл. 5) с выходом 3,3% был выделен α -*p*-нитрофенил- β,β -дифенилэтилен, что составляло ~80% мономерной нитроуглеводородной фракции. Это дало возможность авторам предположить, что *p*-нитрофенильная группа мигрирует легче, чем фенильная.

В. Миграция арильных групп к более отдаленному радикальному центру

Имеются указания на возможность миграции фенила в свободных радикалах от более удаленных атомов. Уинстайн с сотрудниками⁹ наблюдали 1,4-перегруппировку при катализируемом перекисями декарбонилировании 5-метил-5-фенилгексаналя:

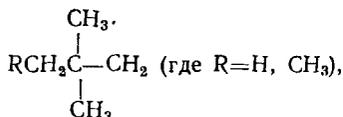


О перегруппировке судили по наличию в продукте реакции 2-метил-5-фенилпентана ($C_6H_5CH_2CH_2CH_2C(CH_3)H-CH_3$). При термическом разложении перекиси 2-феноксibenзоила⁹⁶ получен фенилсалицилат, образование которого авторы объясняют переходом фенила в свободном радикале по схеме:

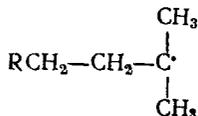


IV. ПЕРЕГРУППИРОВКИ РАДИКАЛОВ С МИГРАЦИЕЙ АЛКИЛЬНЫХ ГРУПП

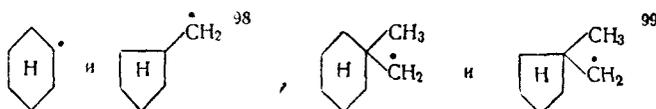
В противоположность карбониевым ионам, в которых очень часто наблюдается миграция алкильных групп, углеводородные радикалы в растворе весьма устойчивы к подобной перегруппировке. Так, неопентильный⁹⁷ и неогексильный^{78, 98} радикалы



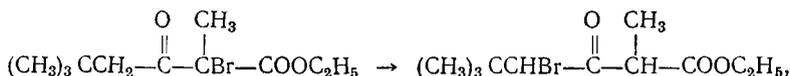
полученные различными способами в изученных условиях, не перегруппиваются в трет.-амильные и трет.-гексильные радикалы



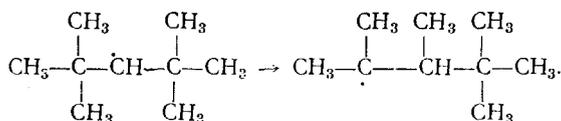
Радикалы строения



образующиеся при перекисном разложении соответствующих альдегидов, также не подвергаются изомеризации, сопровождающейся изменением углеродного скелета. Более того, отсутствие миграции метильной группы при изомеризации α -бромоацетоуксусного эфира¹⁰⁰, содержащего неопентильную систему:



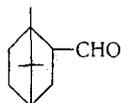
используют как доказательство возможности протекания реакции по радикальному механизму. Однако при бромировании 2,2,4,4-тетраметилпентана при УФ-освещении (200°), а также при взаимодействии 3-хлор-2,2,4,4-тетраметилпентана с гриньяровским реактивом в присутствии CoBr_2 ¹⁰¹, образуются продукты реакции, появление которых было объяснено перегруппировкой первоначально образующегося вторичного радикала в третичный:



В данном случае такая перегруппировка, возможно, обусловлена строением радикала, в котором метильные группы экранируют атом углерода со свободной валентностью; тем самым удлиняется время жизни радикала и увеличивается вероятность перегруппировки. Не исключено, однако, что изменение углеродного скелета в этом примере может быть связано с рядом других обстоятельств, не относящихся к гомолитической миграции метильной группы (например, ионная изомеризация образующихся продуктов реакции).

Процессы изомеризации алкильных радикалов, сопровождающиеся разрывом С—С-связи, требуют значительной энергии активации. По-видимому, поэтому в жидкой фазе (при умеренной температуре) такая изомеризация мало вероятна. С повышением температуры реакции миграция алкильных групп становится более вероятной. Так, при пере-

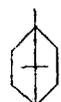
кисном разложении



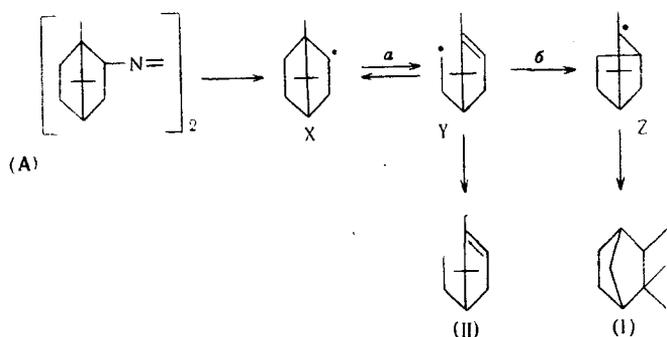
, осуществляемом при 140—150°,

образующийся борнильный радикал не подвергается перегруппировке, сопровождающейся разрывом С—С-связи¹⁰². Если же источником борнильного радикала является 2,2'-бисазокамфан, для разложения которого требуется повышение температуры реакции до 255—290° (в гексадекане), то в этих условиях наблюдается гомолитическая перегруппировка борнильного радикала типа перегруппировки Вагнера—Меервейна¹⁰². В этой реакции наряду с продуктами диспропорционирова-

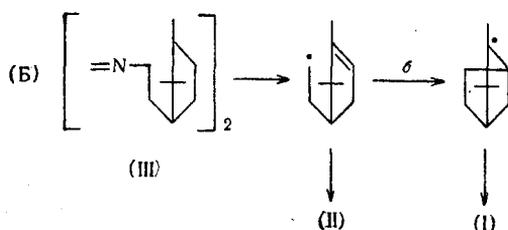
ния первоначально образующегося борнильного радикала



были выделены изокамфан (I) (в виде смеси стереоизомеров) и триметилэтилциклопентен (II), образование которых авторы объясняют следующей схемой:

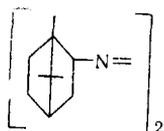


молярное отношение выходов I : II = 0,035 : (>0,01). Для подтверждения этой схемы авторы изучили разложение азосоединения (III) в тех же условиях и выделили соединения (I) и (II), образование которых было представлено схемой:

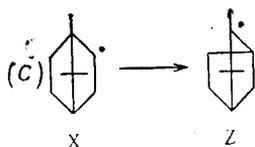


молярное отношение выходов I : II = 0,5 : 2,1.

На стадии *a*, *б* происходит разрыв C—C-связи и образование новой C—C-связи. Однако в процессе разложения 2,2'-бисазокамфана

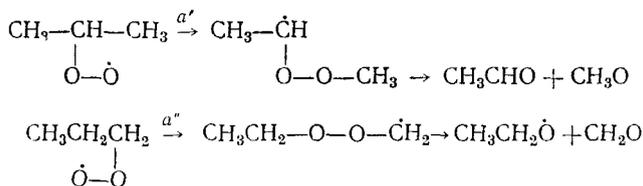


не исключена возможность протекания перегруппировки борнильного радикала по схеме:



т. е. радикал X перегруппировывается в радикал Z, минуя стадию образования радикала Y (схема А). В противном случае соотношение I : II в реакциях, изображенных схемами (А) и (Б), должно было быть одним и тем же.

В газовой фазе (при высокой температуре) вероятность таких перегруппировок увеличивается^{7,9}. Так, по данным Семенова и соавторов⁷, появление формальдегида и ацетальдегида при газофазном окислении пропана связано с тем, что нормальные и изоперекисные радикалы, образующиеся в процессе окисления, подвергаются изомеризации, сопровождающейся разрывом C—C-связи. Предложенная авторами схема включает на стадии *a'* и *a''* миграцию алкильной группы:



ЛИТЕРАТУРА

1. В. Хюккель, Теоретические основы органической химии, ИЛ, Москва, т. 1, 1958.
2. Д. В. Беккер, Таутомерия, ОНТИ, 1937.
3. M. J. S. Dewar, The Electronic Theory of organic chemistry, Oxford, 1949, сmp. 263.
4. G. Dupon, R. Dulon, G. Clement. Bull. Soc. chim., 1950, 1056, 1115.
5. K. O. Kutschke, E. W. R. Steacie, Vistas in Free-Radical chemistry, Pergamon-Press, 1959, сmp. 162.
6. Ch. Walling, Free Radical in solution, New York, 1957, стр. 267.
7. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, Москва, 1958.
8. Окава, «Караку», 10, № 1, 39 (1955) (японск).
9. S. Winstein, R. Heck, S. Lapporte, R. Baird, Experientia, 12, 138 (1956).
10. Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Усп. химии, 29, 1474 (1960).
11. P. Gray, A. Williams, Chem. Revs., 59, 239 (1959).
12. H. C. Brown, M. J. Hartig, M. J. Roedel, A. W. Anderson, C. E. Schweitzer, J. Am. Chem. Soc., 77, 1756 (1955).
13. D. M. Oldroyd, G. S. Fischer, L. A. Goldblatt, Там же, 72, 2407 (1950)
14. K. Mathur, R. Thakur, J. Chem. Soc., 1956, 3231.
15. C. C. Beard, J. R. В. Woodcock, W. J. Hickinbottom, Там же, 1960, 520.
16. L. Claisen, Ber., 29, 2931 (1896).
17. K. В. Wiberg, B. J. Rowland, J. Am. Chem. Soc., 77, 1159 (1955).
18. H. H. Glazebrook, T. G. Pearson, J. Chem. Soc., 1936, 1777.
19. M. S. Kharasch, S. S. Kane, H. S. Brown, J. Am. Chem. Soc., 63, 526 (1941).
20. M. S. Kharasch, S. S. Kane, H. S. Brown, Там же, 64, 1621 (1942).
21. M. S. Kharasch, H. S. Brown, Там же, 62, 925 (1940).
22. H. S. Brown, Vistas in free-radical Chem., Pergamon-Press, 1959, сmp. 207.
23. M. S. Kharasch, F. L. Lambert, W. H. Urry, J. Org. Chem., 10, 298 (1945).
24. L. H. Slauch, J. Am. Chem. Soc., 81, 2262 (1959).
25. W. Smith, J. Org. Chem., 23, 509 (1958).
26. D. J. Curtin, M. G. Hurwitz, J. Am. Chem. Soc., 74, 5381 (1952).
27. D. J. Curtin, G. C. Cauer, J. Org. Chem., 25, 880 (1960).
28. C. G. Overberger, P. Kabasakalian, J. Am. Chem. Soc., 79, 3182 (1957).
29. О. А. Реутов, Т. И. Шаткина, ДАН, 133, 381 (1960).
30. H. C. Brown, G. A. Russel, J. Am. Chem. Soc., 74, 3995 (1952).
31. N. Kornblum, E. P. Olivels, Там же, 71, 226 (1949).
32. F. O. Rice, Rodowsa, Там же, 57, 350 (1935).
33. N. Kornblum, H. E. De la Mare, Там же, 74, 3079 (1952).
34. R. Duran-Dran, Ann. Chim., 4, 43 (1959).
35. R. A. Jacson, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1960, 1653.
36. A. Kosiakoff, F. Rice, J. Am. Chem. Soc., 65, 590 (1943).
37. H. H. Voge, G. M. Good, Там же, 71, 593 (1949).
38. C. Crob, H. Kammler, Helv. Chem. Acta, 40, 2139 (1957).
39. D. F. De Tar, C. Weiss, J. Am. Chem. Soc., 78, 4296 (1956).
40. D. F. De Tar, D. J. Relyea, Там же, 78, 4302 (1956).
41. M. J. Roedel, Там же, 75, 6110 (1953).
42. W. M. D. Bryant, R. C. Voter, Там же, 75, 6113 (1953).
43. C. D. Cook, N. G. Nash, H. R. Flanagan, Там же, 77, 1783 (1955).
44. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, ДАН, 96, 87 (1954).
45. Д. Н. Курсанов, В. В. Воеводский, Усп. химии, 23, 641 (1954).
46. Ch. Walling, Free Radical in solution, New York, 1957, сmp. 53.
47. X. С. Багдасарьян, ЖФХ, 23, 1375 (1949).
48. L. P. Schmerling, J. P. West, J. Am. Chem. Soc., 71, 2015 (1949).
49. L. P. Schmerling, J. P. West, Там же, 75, 6216 (1953).
50. M. S. Kharasch, M. Sage, J. Org. Chem., 14, 537 (1949).
51. K. E. Wilzbach, F. R. Mayo, R. Van Meter, J. Am. Chem. Soc., 70, 4069 (1948).
52. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, ДАН, 81, 199 (1951).
53. В. Н. Кост, Т. Т. Сидорова, Р. Х. Фрейдлина, А. Н. Несмеянов, ДАН, 132, 606 (1960).
54. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, А. Б. Белявский, Изв. АН СССР, СХН, 1959, 1028.

55. Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост, М. Я. Хорлина, А. Н. Несмеянов, ДАН, **128**, 316 (1959).
56. Р. Х. Фрейдлина, М. Я. Хорлина, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 658.
57. Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост, М. Я. Хорлина, А. Н. Несмеянов, ДАН, **137**, 341 (1961).
58. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост, ДАН, **113**, 828 (1957); Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 1205.
59. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Р. Г. Петрова, А. Б. Терентьев, ДАН, **127**, 575 (1959).
60. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, А. Б. Терентьев, Р. Г. Петрова, ДАН, **138**, 859 (1961).
61. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 1199.
62. М. Я. Хорлина, В. Н. Кост, ДАН, **137**, 1133 (1961).
63. Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост, Т. Т. Васильева, А. Н. Несмеянов, ДАН, **137**, 1385 (1961).
64. W. H. Urry, J. R. Eiszner, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5822 (1952).
65. W. H. Urry, J. W. Wilt, Там же, **76**, 2594 (1954).
66. M. S. Kharasch, A. F. Zavist, Там же, **73**, 964 (1951).
67. W. H. Urry, M. S. Kharasch, Там же, **66**, 1438 (1944).
68. S. Winstein, F. H. Seubold, Там же, **69**, 2916 (1947).
69. F. H. Seubold, Там же, **75**, 2532 (1953).
70. J. W. Wilt, H. Philip, J. Org. Chem., **24**, 441 (1959).
71. Ch. Walling, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2561 (1948).
72. R. A. Gregg, D. M. Alderman, F. Mayo, Там же, **70**, 3740 (1948).
73. M. S. Kharasch, H. C. Brown, Там же, **61**, 2142 (1939).
74. L. Kent, Неопубликованная работа, цит. по⁹.
75. C. Berr, Thesis Univ. California, Los Angeles, 1952.
76. J. Wilt, J. Am. Chem. Soc., **77**, 6397 (1955).
77. W. Smith, J. Sellas, Trans. Kentucky Acad. Sci., **16**, 72 (1955).
78. W. Urry, N. Nicolaidis, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5163 (1952).
79. J. W. Wilt, H. Philip, J. Org. Chem., **25**, 891 (1960).
80. W. B. Smith, J. D. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **82**, 656 (1960).
81. D. J. Curtin, T. C. Miller, J. Org. Chem., **25**, 885 (1960).
82. J. Weinstein, Sh. Lewis, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6243 (1957).
83. Р. Х. Фрейдлина, Г. Т. Мартиросян, А. Н. Несмеянов, ДАН, **137**, 1129 (1961).
84. V. N. Ipatieff, B. Kvetinskas, E. E. Meisinger, H. Pines, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3323 (1953).
85. L. H. Slaughter, J. H. Raley, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1259 (1960).
86. H. Pines, J. T. Arigo, Там же, **79**, 4958 (1957).
87. H. Pines, C. N. Pillai, Там же, **81**, 3629 (1959).
88. V. N. Ipatieff, H. Pines, B. Kvetinskas, Ам. пат. 2758140 (1956); С. А., **51**, 16532 (1957).
89. P. Gray, A. Williams, Chem. Revs., **59**, 261 (1959).
90. M. S. Kharasch, A. Fono, W. Nudenberg, J. Org. Chem., **15**, 763 (1950).
91. H. Wieland, Ber., **44**, 2553 (1911).
92. M. A. Spielman, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1117 (1935).
93. M. S. Kharasch, F. S. Arimoto, W. Nudenberg, J. Org. Chem., **16**, 1556 (1951).
94. M. S. Kharasch, A. C. Poshkus, A. Fono, W. Nudenberg, Там же, **16**, 1458 (1951).
95. P. D. Bartlett, J. D. Cotman, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3095 (1950).
96. D. De Tar, A. Hlynsky, Там же, **77**, 4411 (1955).
97. F. C. Whitmore, A. N. Popkin, H. J. Bernstein, J. P. Wilkins, Там же, **63**, 124 (1941).
98. F. H. Seubold, Там же, **76**, 3732 (1954).
99. N. A. Muns, диссертация цит. по H. Breederveld, E. C. Kooyman, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **76**, 305 (1957).
100. E. Reid, R. Fortenbaugh, J. Org. Chem., **16**, 33 (1951).
101. M. S. Kharasch, Lu Cheng Lin, W. Nudenberg, Там же, **19**, 1150 (1954).
102. J. A. Verson, C. J. Olsen, J. S. Walia, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5000 (1960).