

УДК 547.582.3

**СИНТЕЗЫ С ПОМОЩЬЮ РЕАКЦИЙ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
С СОЛЯМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРЕ**

Л. С. Богуславская

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Система H_2O_2 — Fe^{2+} (реактив Фентона)	1199
2. Системы, содержащие алициклические гидроперекиси и соли металлов	1207
3. Системы, содержащие ациклические перекиси и соли металлов	1215
4. Ионные реакции перекисей под влиянием кислот Льюиса	1220

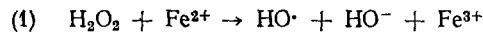
Окислительно-восстановительные системы, содержащие перекиси и соли металлов переменной валентности, хорошо известные как инициаторы винильной полимеризации, находят все большее применение для синтеза многих интересных низкомолекулярных соединений. Образующиеся в таких системах свободные радикалы могут реагировать с растворителями, димеризоваться, диспропорционировать, окисляться и восстанавливаться ионами металлов; сами перекиси под влиянием солей металлов могут подвергаться гетеролитическим перегруппировкам и катализированному гетеролитическому взаимодействию с растворителями. Многообразие этих процессов обусловливает многообразие продуктов, которые могут быть получены с помощью таких реакций.

В настоящей статье мы хотим дать не претендующий на исчерпывающую полноту обзор таких реакций, интенсивное исследование которых в самые последние годы открыло новые возможности для органического синтеза и внесло существенный вклад в химию свободных радикалов в растворе.

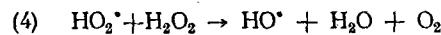
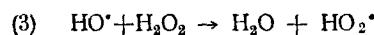
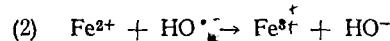
1. Система H_2O_2 — Fe^{2+} (реактив Фентона)

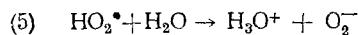
Эта система со времени ее открытия в 1894 г. являлась предметом многочисленных исследований. Применение ее в качестве инициатора полимеризации для окисления алифатических и гидроксилирования ароматических соединений рассматривается в монографиях Семенова¹ и Уоллинга².

Общепринят механизм, предложенный Габером и Вейсом, по которому активной промежуточной частицей, образующейся в этой системе, является свободный гидроксильный радикал:

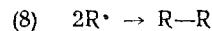
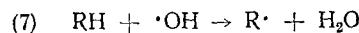


В отсутствие органического субстрата последний может вызвать следующий ряд реакций:





В 1958 г. Коффман, Дженнер и Липскомб³ применили реактив Фентона для синтеза дифункциональных соединений из монофункциональных по схеме *:



Авторы подобрали условия реакции (разбавление и pH среды) таким образом, что димерные соединения стали основными продуктами реакции и получались с хорошим выходом. Синтез проводят при комнатной температуре, приливанием водных растворов эквимолярных количеств перекиси водорода и сульфата залкиси железа к избытку алифатического соединения (в виде водного раствора или эмульсий).

Реакция нецепная — на каждый моль прореагировавшего алифатического соединения потребляется моль гидроксильного радикала. Таким путем осуществлена дегидродимеризация низших алифатических карбоновых кислот, нитрилов, амидов, спиртов и кетонов.

Атака гидроксильных радикалов на молекулу алифатического соединения неспецифична³: гидроксил отрывает атомы водорода не только из α-положений к функциональным группам, но и из более удаленных. В результате получается ряд изомерных дифункциональных соединений, выходы которых достигают иногда 60% (в расчете на перекись водорода).

Так, при реакции пропионитрила с реагентом Фентона получена смесь приблизительно равных количеств адипонитрила, α,α'-диметилсукционитрилов и α-метилглутаронитрила (общий выход 60%). Из уксусной кислоты с низким выходом (4%) получена янтарная кислота. Индивидуальные дегидродимеры получают лишь в том случае, когда применяют исходные продукты с равноценными C—H-связями.

Так, из триметилуксусной кислоты получена α,α,α',α'-тетраметильтянтарная кислота (выход 37%): из трет-бутилового спирта — α,α,α',α'-тетраметилтетраметиленгликоль (выход 36%). Применимость синтезов ограничивается требованиями, чтобы исходный продукт обладал подходящей растворимостью в воде и не был подвержен окислительному распаду. Авторы указывают, что наилучшие результаты достигаются при pH 2 и разбавлении H₂O/H₂O₂=2 л/г-мол.

Сопоставив литературные данные об активности атомов хлора в реакции с пропионовой и масляными кислотами^{4,5} с собственными экспериментальными данными, авторы высказали предположение, что свободный гидроксильный радикал и атомарный хлор обладают схожей способностью к атаке C—H-связей.

Авторы обращают внимание на то, что карбонильная группа дезактивирует α-положение в карбоновых кислотах к атаке гидроксильного радикала. По их данным C—H-связи в пивалиновой кислоте (CH₃)₂COOH в 9 раз реакционноспособнее, чем C—H-связи в уксусной кислоте.

Разуваев и Богуславская исследовали реакцию алифатических сложных эфиров с реагентом Фентона в условиях синтеза Коффмана⁶⁻⁹. Исследование проводилось на метиловых эфирах алифатических карбоновых кислот и алкилацетатах. При этом получены ди- и олигомерные эфиры и продукты окислительного распада исходных эфиров.

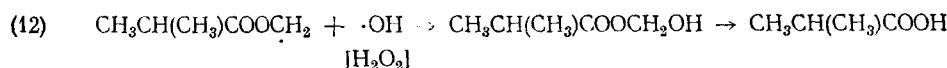
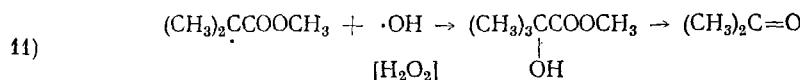
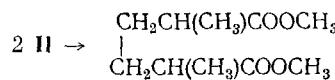
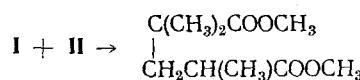
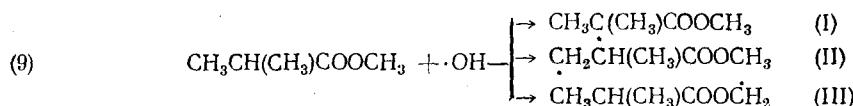
* Отрывается водород, связанный с углеродом.

Дегидродимеры метиловых эфиров кислот представляют собой смесь диметиловых эфиров изомерных дикарбоновых кислот; дегидродимеры алкилацетатов — диацетаты гликолей. Выход ди- и олигомерных эфиров достигает в некоторых случаях 60 % (по H_2O_2) и 70 % (по исходному эфиру). Так, при взаимодействии метилового эфира изомасляной кислоты с реагентом Фентона получены (указан выход в процентах по исходной H_2O_2 и прореагировавшему эфиру): диметиловые эфиры α,α' -диметиладипиновой кислоты (12; 14), $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -тетраметилглутаровой кислоты (14; 17), $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -тетраметилянтарной кислоты (2; 2,5), олигомеры (три- и тетрамеры) метилизобутиратата (29; 35), монометиловые эфиры C_8 -дикарбоновых кислот (2; 2,5), ацетон (—; 2) и изомасляная кислота (—; 24) (реакции 9—15). При взаимодействии изопропилацетата с реагентом Фентона получены диацетат 1,4-диметилбутандиола-1,4 (11; 28), олигомеры изопропилацетата (6; 14), ацетон и уксусная кислота (—; 58) (реакции 16—20).

При реакции сложных эфиров, содержащих в спиртовой и кислотной части молекулы цепи с несколькими атомами углерода, образуются смешанные дегидродимеры. Последние получаются димеризацией радикалов, образующихся в результате атаки гидроксила на спиртовую и кислотную части молекулы эфира. Так, из этилового эфира пропионовой кислоты получены диэтиловые эфиры адипиновой и α,α' -диметилянтарной кислот и этиловые эфиры 5-пропионилоксивалерьяновой и 2-метил-4-пропионилоксимасляной кислот с примесью неидентифицированных димеров (общий выход 21% по исходному эфиру).

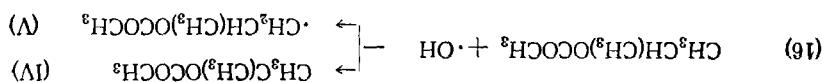
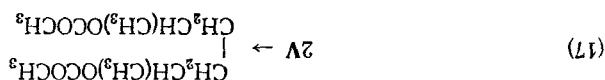
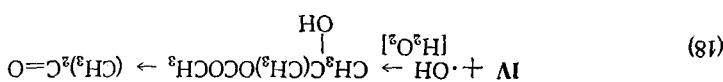
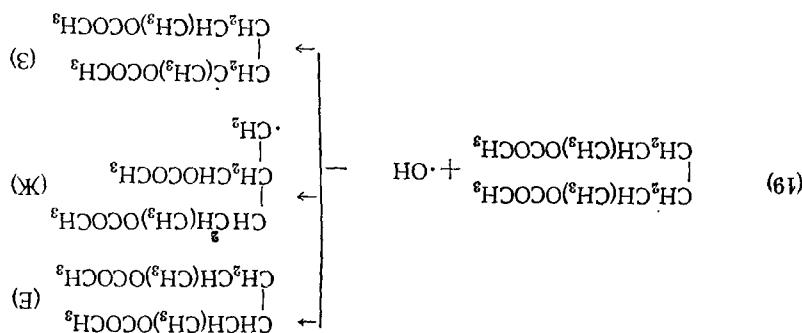
Схему процессов, протекающих при взаимодействии сложных эфиров с реагентом Фентона, можно изобразить следующим рядом реакций:

Метиловые эфиры кислот (на примере метилизобутиратов):

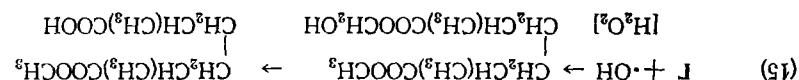


Оніромепрі та екарбабітор кодоюн ціокхіло смечс триптифін номеопрі.

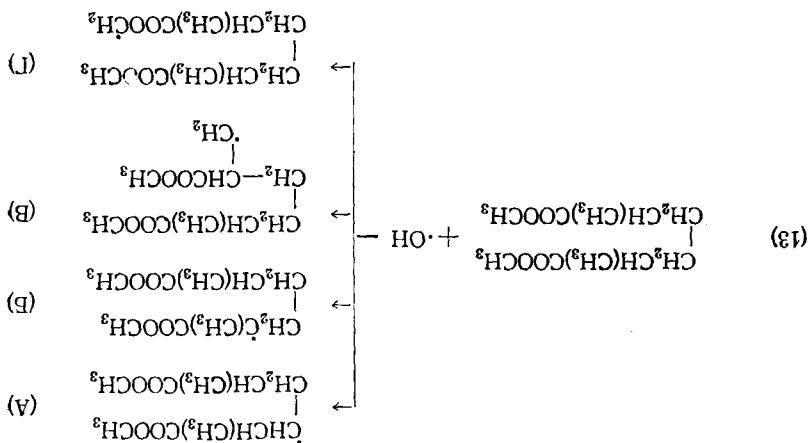
(20) E, K, 3 + V \rightarrow Tp_n, терапамепрі n білчуне оніромепрі.



Актуалізовані (за допомогою альгемана)



(14) A, B, E, F + I, II \rightarrow Tp_n, терапамепрі n білчуне оніромепрі



При одинаковых условиях синтеза максимальный выход ди- и олигомеров метиловых эфиров кислот отвечает метилизобутирату, ди- и олигомеров алкилацетатов — *n*-пропилацетату (рис. 1 и 2).

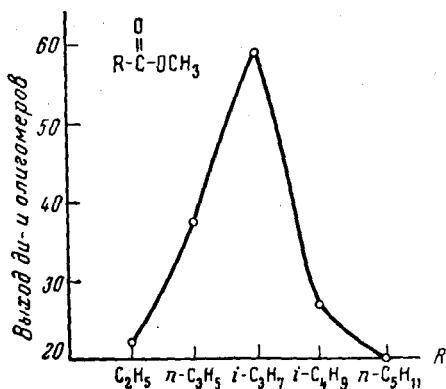


Рис. 1. Зависимость выхода ди- и олигомеров эфиров общей формулы RCOOCCH_3 от величины и строения радикала R.

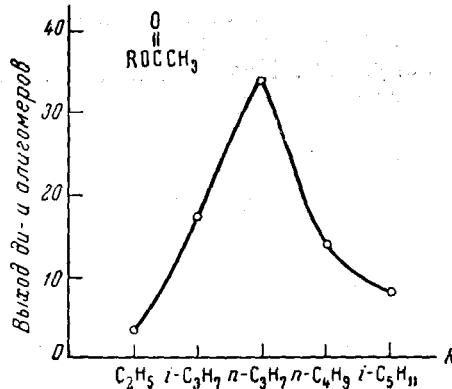


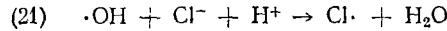
Рис. 2. Зависимость выхода ди- и олигомеров эфиров общей формулы ROCOCH_3 от величины и строения радикала R.

Наличие большого количества олигомеров затрудняет расчет положений свободнорадикальной атаки. Однако для метилизобутирата приближенный расчет показывает, что α -положение реакционноспособнее β -положения.

Ионы металлов, способные к комплексообразованию (Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+}), образуя комплексы со свободными алкильными радикалами, уменьшают их реакционную способность и тем самым способствуют димеризации¹⁰. Когда в качестве иона комплексообразователя применяли Fe^{3+} , то добавки фторида натрия, связывающего Fe^{3+} в твердый комплекс, приводили к значительному уменьшению количества образующегося димера.

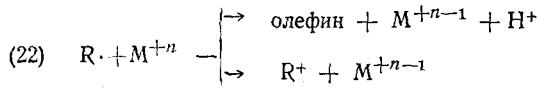
Разуваев и Богуславская исследовали влияние добавок эквимолярных количеств некоторых солей металлов на взаимодействие алифатических сложных эфиров с реагентом Фентона. Добавки солей Ni, Co, Mn и NaF не оказывали существенного влияния на выход и состав продуктов. В присутствии эквимолярного количества NaCl дегидродимеризация эфиров практически не протекает; образуются в небольших количествах хлорпроизводные исходных эфиров.

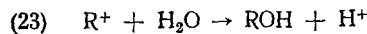
Известно^{11, 12}, что хлорид-анионы тормозят окисление реагентом Фентона (схема 21):



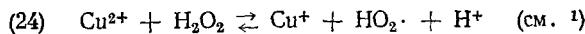
В присутствии эквимолярного количества CuSO_4 реакция дегидродимеризации эфиров также почти полностью подавляется.

Известно^{13, 14}, что ионы Cu^{2+} могут окислять алкильные радикалы по схеме:





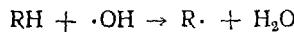
Тогда при добавлении $CuSO_4$, например, к системе метилбутират— $FeSO_4$ — H_2O_2 следовало бы ожидать образования эфиров ненасыщенных кислот, оксикислот (или продуктов их дальнейшего окисления—альдегидо- и кетокислот). Однако перечисленные продукты не были обнаружены. Незначительные количества ненасыщенных эфиров образуются как в отсутствие, так и в присутствии $CuSO_4$. Вероятно, причина резкого снижения выхода димеров состоит в уменьшении равновесной концентрации гидроксильных радикалов в присутствии избытка Cu^{2+}



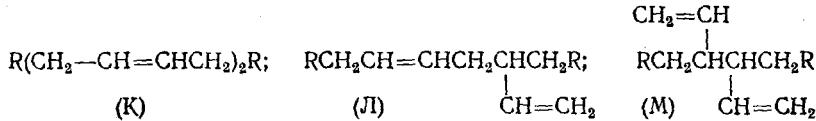
Исследовано¹⁵ взаимодействие некоторых аминов и простых эфиров с реагентом Фентона. При этом с очень низкими выходами (0,5—10%) получены соответствующие дегидродимеры.

Из диэтиламина получен N,N' -диэтилбутилендиамин (выход ~10%), из этиланилина — N,N' -диэтил- N,N' -дифенил бутилендиамин (выход меньше 10%).

При введении 1,3-диенов в систему Fe^{2+} — H_2O_2 — субстрат получены^{16, 17} аддитивные димеры по схеме



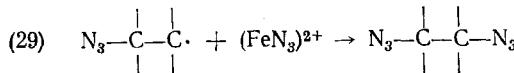
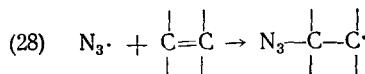
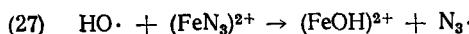
Аддитивные димеры представляют собой соединения с прямой (К) и разветвленной (Л, М) цепью углеродных атомов, образовавшейся в результате 1,4- и 1,2-присоединения к диену.



Условия, способствующие аддитивной димеризации таковы: соль залкаса железа, перекись водорода и диен добавляют одновременно в эквивалентных количествах к большому избытку субстрата в воде при 0—5° и определенном pH среды.

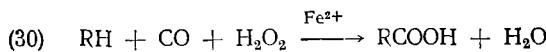
В качестве субстратов применяли карбоновые кислоты, спирты, кетоны, сложные эфиры, ацетальдегид, пропионитрил и циклогексиламин. В качестве ненасыщенного компонента применяли главным образом бутадиен, а также хлоропрен, изопрен, циклопентадиен, акрилонитрил и малеиновую кислоту. Выход аддитивных димеров в некоторых случаях достигал 70—77%. Определено, что количество продуктов, содержащих в молекуле больше двух единиц бутадиена, составляет меньше 10%.

Взят патент на получение дихлорпроизводных конъюгированных диенов, получающихся по реакции аддитивной димеризации¹⁸. Так, бутадиен реагирует с радикалами, получающимися в системе H_2O_2 — $FeCl_2$ в растворе ацетона, давая продукт $(ClC_4H_6)_2$. Разработан¹⁹ новый способ присоединения двух азидных групп к олефинам с помощью реактива Фентона:



Эта реакция осуществлена со стиролом, бутадиеном, 1-гексеном, циклогексеном и др.

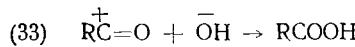
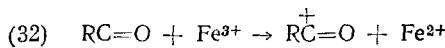
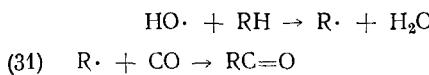
Интересен новый синтез²⁰ замещенных карбоновых кислот пропусканием окиси углерода в систему Fe^{2+} — H_2O_2 — субстрат по схеме:



Образование кислот сопровождается димеризацией радикалов $\text{R}\cdot$ в соединения RR . Так, при применении в качестве субстрата трет.-бутилового спирта авторы получили 0,23 г-мол/моль H_2O_2 продукта карбоксилирования (β -оксизовалерьяновой кислоты) и 0,33 г-мол/моль H_2O_2 продукта дегидродимеризации ($\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -тетраметилтетраметиленгликоля).

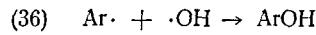
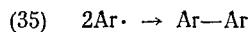
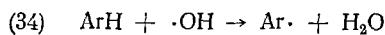
Карбоксилирование происходит при комнатной температуре при одновременном введении перекиси водорода, сульфата закиси железа и окиси углерода в энергично перемешиваемую смесь, содержащую избыток органического реагента.

Для каждого органического реагента подбирается оптимальное соотношение $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{FeSO}_4$ и давление окиси углерода. В некоторых случаях карбоксилирование происходит при атмосферном давлении. Авторы предлагают следующий механизм реакции:

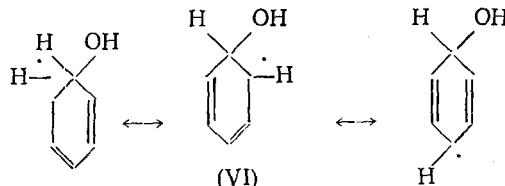


При добавлении в реакционную среду NaF , связывающего Fe^{3+} в твердый комплекс, выход продуктов карбоксилирования заметно снижался.

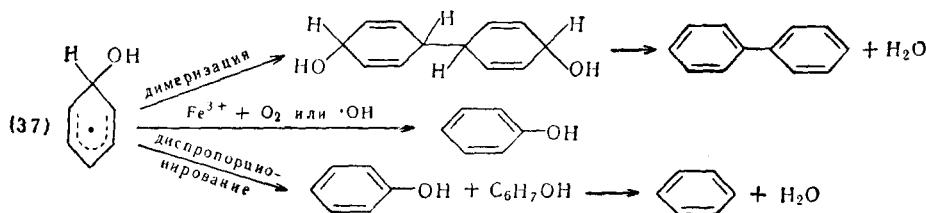
Ароматические соединения окисляются реагентом Фентона по нецепному механизму^{21–23}. При этом происходит гидроксилирование, а в случае бензола и толуола также и дегидродимеризация ароматических соединений. Общий выход продуктов реакции (по H_2O_2) всегда очень низок (менее 5%). Мерц и Уотерс²¹ предполагали, что при окислении ароматических соединений протекают следующие реакции:



Недавно детально исследовано²⁴ окисление бензола и толуола реагентом Фентона. При окислении бензола получен фенол и дифенил. Образование радикалов $C_6H_5\cdot$ исключается, ввиду отсутствия изотопного эффекта при аналогичном окислении дейтеробензола. Авторы предлагаю механизм реакции, при котором первоначально радикал $\text{HO}\cdot$ присоединяется к бензолу с образованием резонансно стабилизированного аддукта (VI):



Далее, в результате димеризации, диспропорционирования и окисления промежуточного аддукта образуются конечные продукты (фенол, дифенил и бензол):



Трудно оценить значение каждой стадии в общем процессе, но важно, что при исключении Fe^{3+} (добавка фторида) и кислорода относительное количество фенола уменьшалось.

При окислении толуола, идущем, по-видимому, также с образованием аналогичного промежуточного аддукта (наряду с окислением CH_3 -группы) получены следующие соединения (указано относительное процентное содержание): бензиловый спирт (38,3), бензальдегид (18), дibenзил (30,5), фенол (2,9), *o*-крезол (3), *m*-крезол (0,2), *p*-крезол (1), (3,2), дифенилметан (1), 2,2'-дитолил (2,1).

Бродский и Высоцкая²⁵ изучили механизм гидроксилирования фенола реагентом Фентона с помощью O^{18} и показали, что кислород в образующемся пирокатехине получается из перекиси водорода. На основании этого авторы приходят к выводу, что свободные гидроксильные радикалы не участвуют в гидроксилировании.

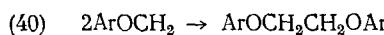
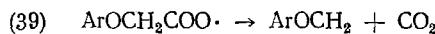
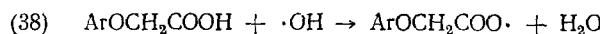
К такому же мнению пришли Гамильтон и Фридман²⁶, изучавшие гидроксилирование анизола реагентом Фентона. Авторы полагают, что гидроксилирование протекает по типу электрофильного замещения.

Съё и Нофр²⁷ исследовали механизм гидроксилирования бензойной кислоты и N-ациланилина перекисью водорода в присутствии ионов переходных металлов в их низшем валентном состоянии в водном растворе. Активность металлов убывает в порядке $\text{Fe}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{+} > \text{Mn}^{2+}$. Добавление аскорбиновой кислоты увеличивает активность систем и изменяет порядок реакционной способности ионов: $\text{Cu}^{+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$. Комплексообразователи (например, этилендиаминтетрауксусная кислота) активируют или ингибируют реакцию в зависимости от их природы и иона металла. При гидроксилировании бензойной кислоты получены *o*-, *m*- и *p*-оксибензойные кислоты. Гидроксилирование сопровождается частичным декарбоксилированием. Карбоксильная групп.

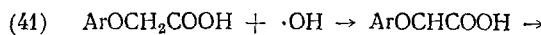
па ориентирует вступающую OH-группу в отношении *o*:*m*:*p*=9:6:5. Для N-ациланилина это отношение равно 11:5:4. Авторы принимают, свободнорадикальный механизм гидроксилирования и приводят аналогию изученных реакций с биохимическим гидроксилированием в организме. Изучено действие модифицированного реагента Фентона на пуриновые²⁸ и пиримидиновые²⁹ основания для моделирования косвенного действия ионизирующих излучений на основные биохимические молекулы в водных средах. Для усиления катализитического действия иона железа он был хелатизирован пиросфатом натрия, что позволило применить реагент Фентона при pH 7. Пуриновые основания реагировали на 0,5—1%. Гидроксилирование пиримидиновых оснований происходило с выходом приблизительно 1÷6,5%.

В присутствии этилендиаминететраацетата железа (Fe^{3+}) и аскорбиновой кислоты (модель пероксидазной системы) салицилаты окисляются в водном растворе перекисью водорода (или кислородом) в 2,3- и 2,5-диксибензойные кислоты (выход 50—70% по веществу)³⁰.

Феноксускусная кислота и ее галоидзамещенные аналоги легко окисляются реагентом Фентона с образованием CO_2 , муравьиного альдегида, фенола и 1,2-дифенилоксигетана³¹, образование последних является неожиданным и объясняется следующей схемой:

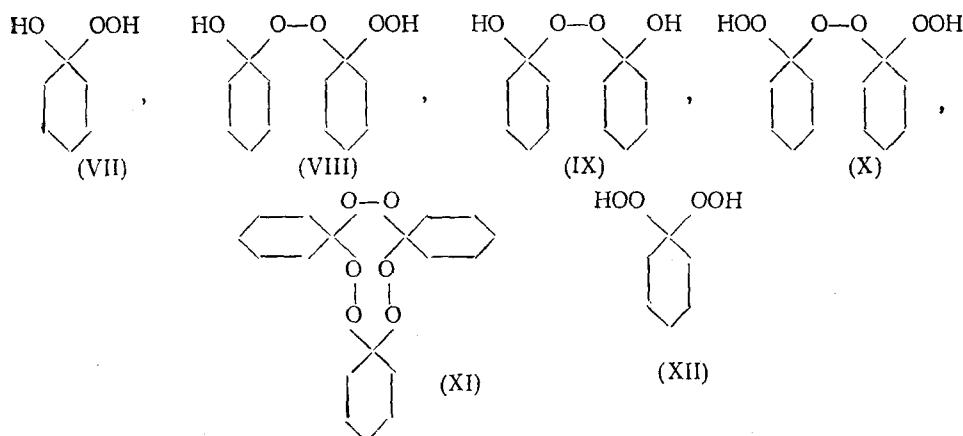


Авторы считают вероятным также следующий механизм:

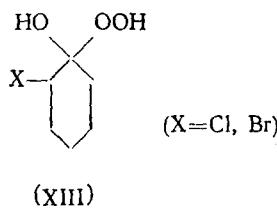


2. Системы, содержащие алициклические гидроперекиси и соли металлов

Продукт реакции циклогексанона с перекисью водорода представляет собой смесь нескольких перекисей (VII) — (XII), строение которых хорошо изучено^{32—36}:

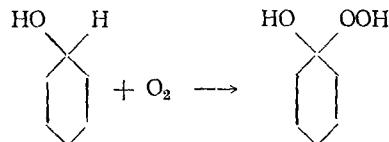


В зависимости от способа получения преобладает та или иная структура. Все дальнейшие превращения перекисей циклогексанона удобно рассматривать как реакции структуры (VII) (1-оксициклогексилгидроперекиси). Последняя не была выделена в чистом виде, но ее α -галоидзамещенные аналоги получены Карапешем³⁶ из α -галоидциклогексанона и перекиси водорода:

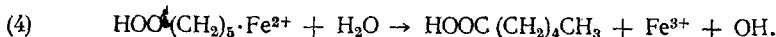
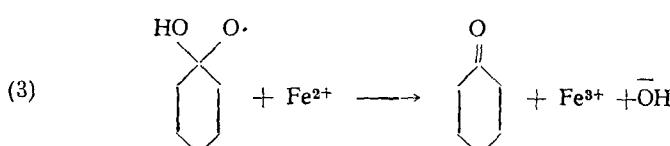
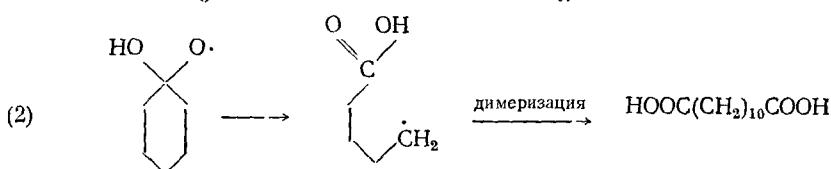
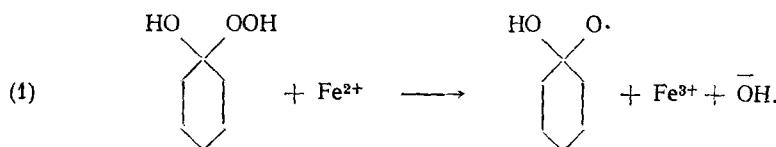


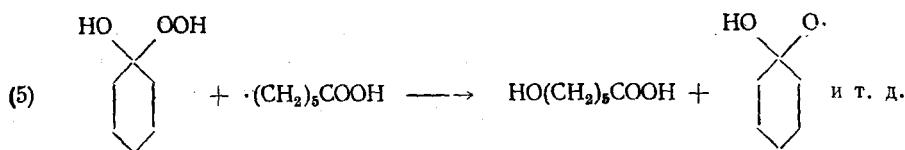
Перекиси (XIII) представляют собой индивидуальные твердые вещества и не образуют димерных перекисей типа (VIII) — (XII)³⁶.

Оксициклогексилгидроперекиси могут быть получены автоокислением циклогексанола³⁷:

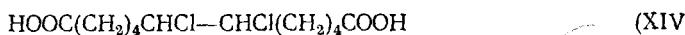


При обработке перекисей циклогексанона эквимолярным количеством сульфата зажигалки железа получают с хорошим выходом 1,10-декандикарбоновую кислоту, наряду с капроновой, ω -оксиакроновой, полимерными кислотами и циклогексаноном³⁷⁻⁴¹. Низкая температура ($-10 \div 0^\circ$) способствует образованию декандикарбоновой кислоты. Отмечено, что из «жидких» перекисей циклогексанона выходы декандикарбоновой кислоты значительно выше (до 55%)⁴¹. Реакции в этой системе протекают по свободнорадикальному механизму:

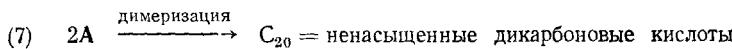
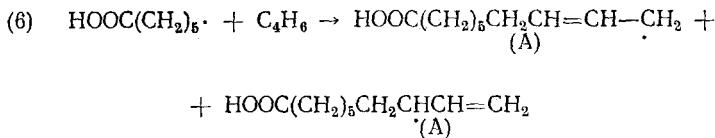




При обработке 1-окиси-2-хлорциклогексилгидроперекиси сульфатом засоли железа получена дихлордекандикарбоновая 1,10 кислота, положение галоида в которой не установлено. На основании более поздних работ ¹⁴, можно предположить, что эта кислота представляет собой смесь изомеров с преобладанием структуры (XIV):



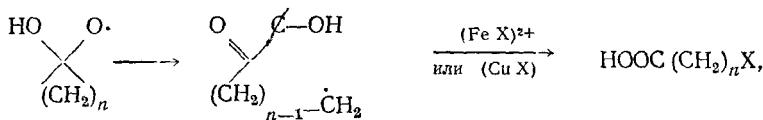
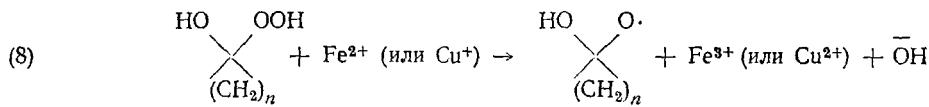
При введении бутадиена в систему перекись циклогексанона — Fe^{2+} получены ⁴⁰ C_{20} -ненасыщенные дикарбоновые кислоты с выходом 65—75%:



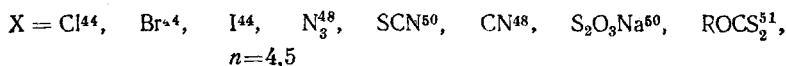
Если проводить реакцию в спирте, то получают соответствующие сложные эфиры. Аналогичные продукты только с более низким выходом получают исходя из цикlopентанона.

Недавно разработан ^{14, 42—49} ряд интересных синтезов на основе окислительно-восстановительных реакций перекисей циклогексанона и других алициклических перекисей.

При обработке 1-окисициклоалкилгидроперекисей водными растворами эквимолярных количеств солей засоли железа или меди в присутствии избытка галоидоводородных кислот (или их солей), а также азидов, цианидов щелочных металлов и других солей при температуре $-30 \div +30^\circ$ получены с высокими выходами ω -замещенные алкановые кислоты ^{43—48, 50, 51}:

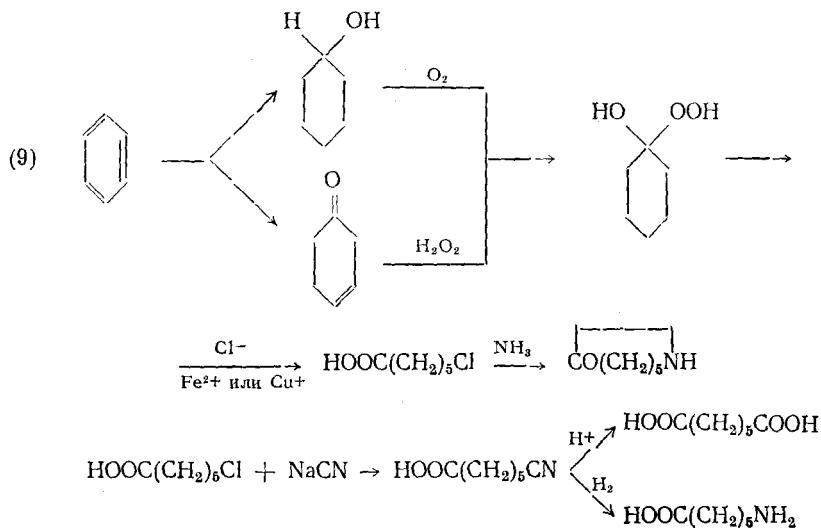


где



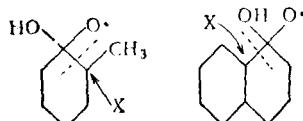
ω -Замещенные кислоты являются единственными продуктами этой реакции; побочно образующийся циклоалканон представляет собой исходное вещество и возвращается в цикл. Так, из перекиси циклогексанона получается ε -хлоркапроновая кислота с выходом более 90% (по кетону), легко выделяемая в достаточно чистом виде (более 99% основного вещества).

На основе этой реакции предложена схема получения основного сырья для полиамидных смол, исходя из бензола⁴²:

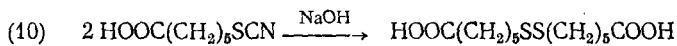


Аналогичные синтезы осуществлены также с перекисями алкилзамещенных циклических кетонов и окси-гидроперекисью декалина⁴⁷. Так, при разложении 2-метил-1-оксициклогексилгидроперекиси солями залкаси меди или железа в присутствии галогениданионов главным продуктом реакции является ε -галогенэнантовая кислота, при разложении 1-оксигидроперекиси декалина — γ -(2-галоидциклогексил)-масляная кислота.

Таким образом, разрыв C—C-связи при изомеризации кислородного радикала происходит главным образом со стороны заместителя:



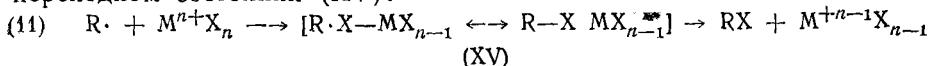
При обработке щелочью ε -тиоцианзамещенной капроновой кислоты (полученной по схеме 8) образуется с высоким выходом ε,ε' -дитиодикароновую кислоту⁵⁰:



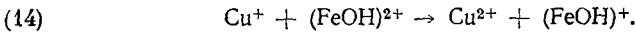
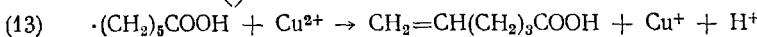
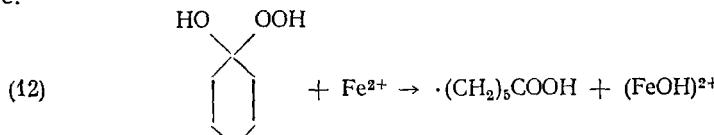
ε,ε' -Дитиодикароновую кислоту можно получить исходя из ε -замещенных капроновых кислот $\text{HOOC(CH}_2)_5\text{X}$, где $\text{X}=\text{S}-\text{C}(=\text{S})-\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$ ^{50, 51}. Аналогичным путем можно получать δ,δ' -дитиодивальяновую кислоту, исходя из перекиси цикlopентанона^{50, 51}.

Некоторые авторы^{14, 49} рассматривают реакции окисления свободных радикалов солями металлов (главным образом галогенидами окисей железа и меди, типа 8), как процессы, протекающие по механизму переноса лиганда.

В таком процессе восстановление соли металла протекает при непосредственном переносе галогенид-лиганда к свободному радикалу в переходном состоянии (XV):



Авторы нашли, что в отсутствие подходящего лиганда свободные радикалы окисляются в аналогичных условиях в результате конкурирующей реакции, происходящей с переносом электрона. Так, например, при реакции перекиси циклогексанона со смесью сульфатов Fe^{2+} — Cu^{2+} декандикарбоновая кислота не образуется, и главным продуктом реакции становится 5-гексеновая кислота (выход 76%, считая на прореагировавший кетон и 61% по H_2O_2)^{14, 49} 5-гексеновая кислота образуется по схеме:



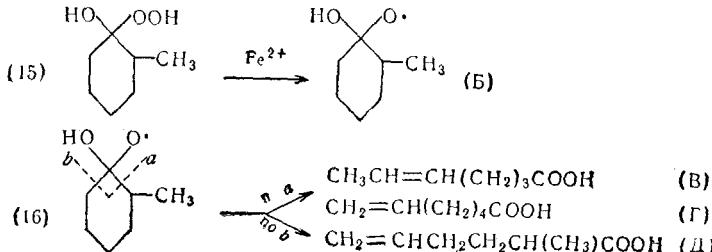
Авторы считают, что при этой реакции не образуется классический промежуточный карбониевый ион, поскольку при ее проведении в водной или спиртовой среде получается лишь очень небольшое количество замещенных гексановых кислот.

Оптимального выхода 5-гексеновой кислоты невозможно достичь, если работать с катализитическими количествами солей металлов. Практически требуются относительно большие количества $FeSO_4$ (100—200% в расчете на H_2O_2) и несколько меньшие количества $CuSO_4$ (приблизительно 50 мол. %).

Возможен рецикл отработавшего раствора сульфатов Fe^{2+} — Cu^{2+} , вследствие малого потребления ионов Fe^{2+} в процессе реакции.

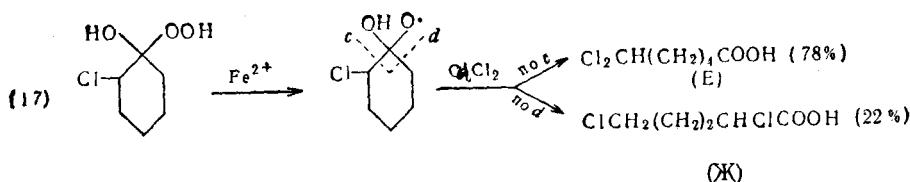
При реакции в подкисленном водном метаноле получают метил-5-гексеноат, наряду с капроновой кислотой, которая образуется в результате отрыва водорода от растворителя.

Исследована изомеризация 2-замещенных 1-оксициклогексилоксирадикалов в реакциях, протекающих с переносом электрона и лиганда. Так, при взаимодействии перекиси 2-метилциклогексанона с сульфатами Fe^{2+} — Cu^{2+} получена смесь гептеновых кислот (43%-ный выход в расчете на кетон):



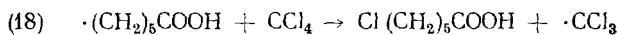
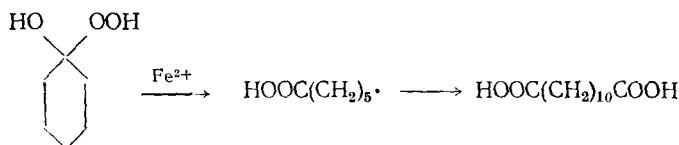
Показано, что кислота (Д) присутствует в количестве 5 мол.%, и, следовательно, разрыв связи C—C при изомеризации радикала (Б) происходит почти нацело со стороны метильной группы. Кислоты (В) и (Г) присутствуют в смеси в количествах приблизительно 60 и 40%.

При обработке оксигидроперекиси 2-хлорциклогексанона сульфатами Fe^{2+} — Cu^{2+} получены с низким выходом (~10%) хлоргексеновые кислоты. Эта же гидроперекись взаимодействует с FeSO_4 и CuCl_2 с образованием дихлоркапроновых кислот (выход 37% в расчете на кетон):



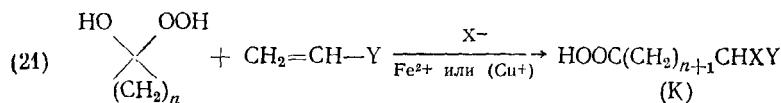
Соотношение изомеров (Е) и (Ж) показывает, что разрыв C—C связи происходит предпочтительнее со стороны заместителя Cl приблизительно в 4 раза, чем с незамещенной стороны.

Алифатические кислоты и сложные эфиры получены при разложении перекиси циклогексанона солями засыпи железа в присутствии различных галогенсодержащих соединений и меркаптанов⁵². Продукты реакции получались в результате рекомбинации и переноса радикалов, образующихся в системе:



Так, в четыреххлористом углероде получаются ϵ -хлоркапроновая, декандикарбоновая и ω -трихлорэнантовая кислоты с выходами соответственно 17, 30 и 6%, в метилмеркаптане — капроновая и декандикарбоновая кислоты и метил-5-карбоксипентилсульфид ($\text{CH}_3\text{S}(\text{CH}_2)_5 \cdot \text{COOH}$) (26, 21 и 12%).

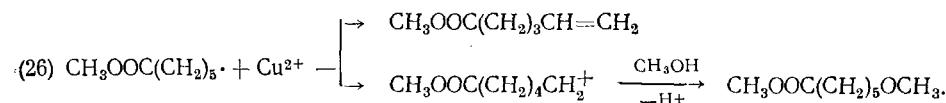
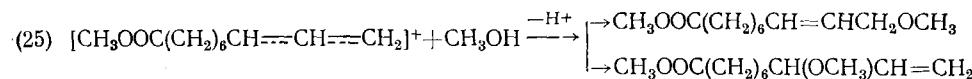
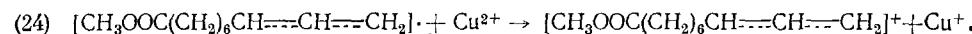
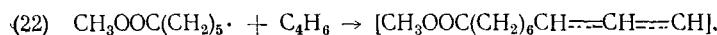
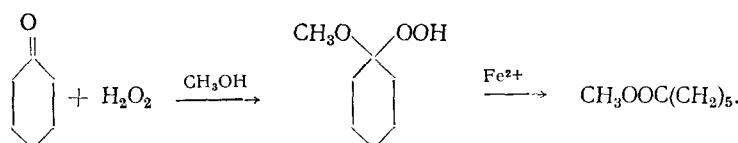
Осуществлена реакция^{53, 54} присоединения акрилонитрила (или акрилатов) и галоидов к карбоксиалкилрадикалам по схеме:



где $n = 4, 5$; $\text{Y} = \text{CN}, \cdot \text{COOR}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.

Параллельно образуются ω -галоидзамещенные алкановые кислоты. При омылении и гидрировании соединений (K) получают соответствующие дикарбоновые кислоты с выходом 20—30 мол.% (в расчёте на исходный кетон).

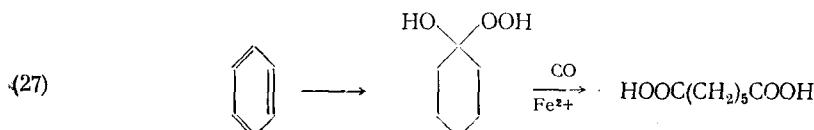
Коши и Раст⁵⁵ исследовали конкурирующие реакции, протекающие при взаимодействии перекиси циклогексанона в метаноле с бутадиеном (а также с хлоропреном, стиролом и акрилонитрилом) в присутствии сульфатов Fe^{2+} — Cu^{2+} . В этих условиях 5-(метоксикарбонил)-пентилрадикал присоединяет бутадиен, и вторично образующийся радикал окисляется солью окиси меди, давая с хорошим выходом метилметоксидеценоаты. Конкурирующей реакцией является окисление 5-(метоксикарбонил)-пентилрадикалов солью окиси меди с образованием метиловых эфиров 5-гексеновой и 5-метоксигексановой кислот и димеризация радикалов:



Олефины по их способности присоединять 5-(метоксикарбонил)-пентилрадикал располагаются в ряд: $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 > \text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH} = \text{CH}_2 > \text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH} = \text{CH}_2 > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CH}_2 > \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN} > \text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl} > \text{CH}_2 = \text{CHBr} > \text{CH}_2 = \text{CCl}_2$.

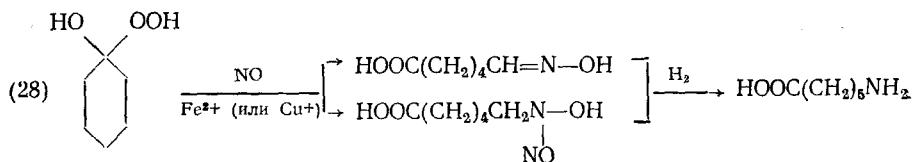
Осуществлено также присоединение окиси углерода к карбоксиалкилрадикалам, полученным из перекиси циклогексанона^{56,57}.

Реакция дает лучшие результаты при давлении выше 10 atm. Она может быть использована для получения α , ω -дикарбоновых кислот, в частности пимелиновой кислоты, исходя из бензола:

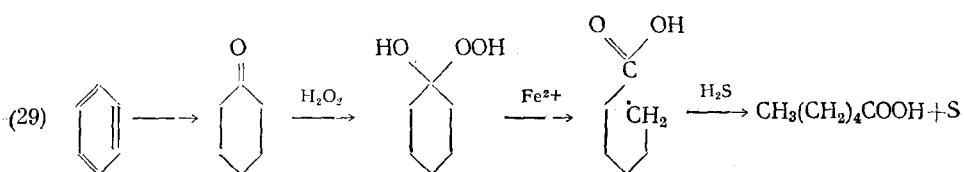


Распад гидроперекисей в присутствии сернистого ангидрида идет аналогично реакции с окисью углерода и приводит к образованию сульфокислот⁵⁷. Однако высокая активность сернистого ангидрида по сравнению с окисью углерода вынуждает работать с неконцентрированными растворами, чтобы избежать восстановления перекиси в циклогексанон.

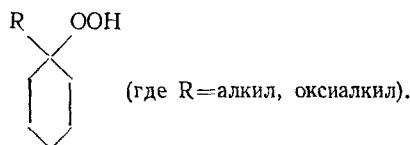
Присоединяя окись азота к карбоксиалкилрадикалам и гидрируя образующиеся азотистые соединения можно получать аминокислоты^{58–60}:



Распад циклических оксигидроперекисей в присутствии соли железа и сероводорода положен в основу нового метода превращения циклических кетонов в монокарбоновые кислоты с тем же числом атомов углерода⁶¹. Этим способом можно, исходя из бензола, получать капроновую кислоту⁴²:



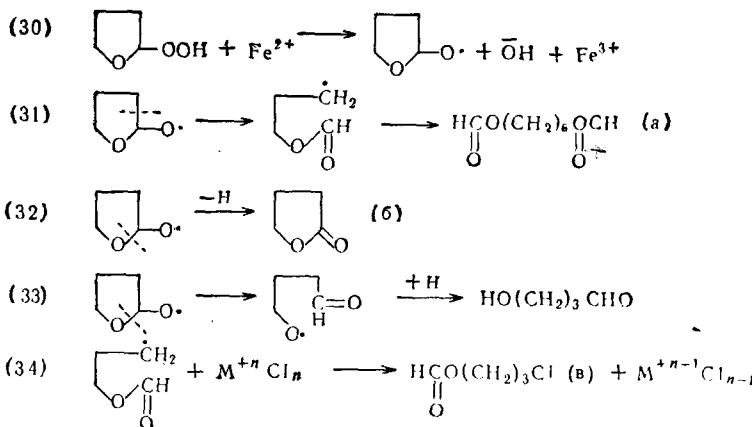
При автоокислении алициклических углеводородов и простых эфиров^{62, 63} получают гидроперекиси типа



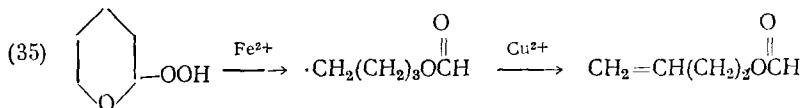
При взаимодействии метилцикlopентил- и метилциклогексилгидроперекисей с FeSO_4 получены⁶⁴ с выходами 40—55% додекандион-2,11 и тетрадекандион-2,13, соответственно. При введении 1,3-диенов в такие системы получены⁶⁵ ненасыщенные дикетоны с длинной цепью углеродных атомов общей формулы RMMR , где $\text{R}=\text{кетоалкильная группа, M=бутадиен, изопрен}$. Выход ненасыщенных дикетонов достигает 70%.

Вводя в систему, состоящую из циклической гидроперекиси и ионов Fe^{2+} (или Cu^+), галогенид-лиганды, Миниши и Бельведере⁶⁶ разработали эффективные синтезы ω -галоидзамещенных кетонов и сложных эфиров кислот. Так, исходя из гидроперекисей метилцикlopентана и метилциклогексана получены соответственно 6-хлоргексанон-2 и 7-хлоргептанон-2 с выходами ~50%. При взаимодействии метилциклогексилгидроперекиси с сульфатами Fe^{2+} — Cu^{2+} образуется с выходом до 90% гептен-6-он-2¹⁴. Механизм этих реакций, по существу, идентичен механизму, уже рассмотренному для оксигидроперекисей.

Описанные выше реакции распространены на гидроперекиси циклических простых эфиров, которые могут быть получены автоокислением этих эфиров. При взаимодействии гидроперекиси тетрагидрофурана с FeSO_4 получены⁶⁷ диформиат гександиола-1,6 [см. ниже (а), выход 13,8%], γ -бутиrolактон [(б), выход 31,4%] и следы 4-оксибутаналя: В присутствии галогенидов металлов димеризация радикалов с образованием (а) не проходит и образуется γ -хлорпропиловый эфир муравьиной кислоты [(в), выход 42%]. Образование продуктов реакции объясняется схемой:



При взаимодействии гидроперекиси тетрагидропирана с сульфатом заскиси железа получен с хорошим выходом диформиат октандиола-1,8⁶⁸. В присутствии сульфатов Fe^{2+} — Cu^{2+} эта циклическая гидроперекись дает с выходом 20% формиат бутен-3-ола¹⁴:



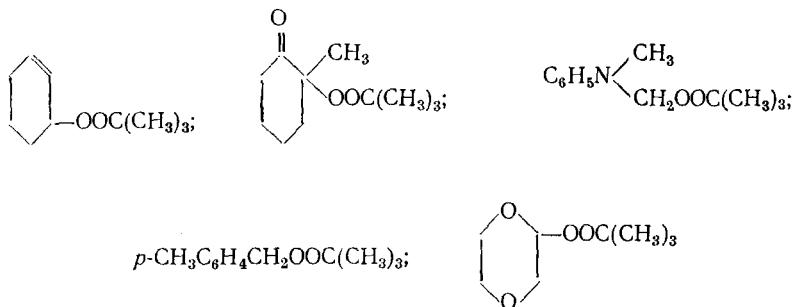
При введении в эту систему CuCl_2 получают с выходом 36% 4-хлор-1-бутилформиат⁶⁹.

При восстановительном распаде гидроперекиси 2,5-диметилтетрагидрофурана^{70, 71} образуются диацетат октандиола-2,7 (46%) и *втор.-*бутилацетат (32%); если проводить эту реакцию в присутствии CCl_4 , то *втор.-*бутилацетат не образуется, и получается 4-хлор-2-бутилацетат (19%).

3. Системы, содержащие ациклические перекиси и соли металлов

Добавка каталитических количеств солей заскиси меди и некоторых других переходных металлов глубоко изменяют течение реакций между органическими перекисями и некоторыми органическими соединениями в растворе^{72, 73}. В одних случаях эти добавки тормозят или ингибируют реакции, в других — наоборот, вызывают быстрый распад перекисей⁷⁵ и катализируют взаимодействие перекисей с растворителями с образованием продуктов, необычных для типичных свободно-

радикальных реакций^{73, 74}. Эти исследования привели к разработке некоторых новых эффективных методов синтеза. Так, разработан⁷⁴ новый способ введения перекисных групп в органические молекулы при взаимодействии гидроперекиси *трет*-бутила (или гидроперекиси кумила) с органическими соединениями многих типов в присутствии каталитических количеств солей меди, кобальта или марганца при 70—100°. С помощью этого метода можно с прекрасными выходами ввести перекисную группу в такие соединения, как циклогексен, 2-метилциклогексанон, циклогексанон, диметилалилил, ксиол, диоксан. При этом получаются соединения:

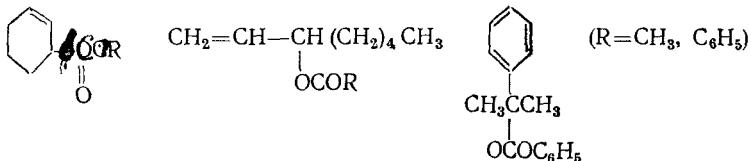


На перекисную группу замещается наиболее подвижный водород. Предложен механизм реакции, предусматривающий образование промежуточных комплексов свободных радикалов с молекулами гидроперекиси:

- (1) ROOH + M⁺ → RO· + M²⁺ + OH̄ (M=Cu, Mn, Co)
- (2) RO· + R'H → ROH + R'·
- (3) R'· + ROOH → R'HOOR (комплекс)
- (4) ROOH + M²⁺ → ROO· + M⁺ + H⁺
- (5) ROO· + R'H → R'HOOR (комплекс)
- (6) R'HOOR + окислитель → R'OOR + (окислитель + e) + H⁺

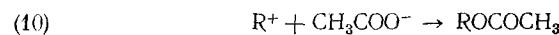
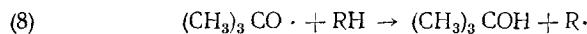
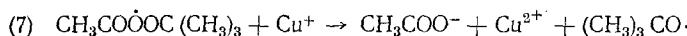
Окислителем может быть как M²⁺, так и гидроперекись. Образование свободных карбониевых ионов по реакции R⁺+окислитель→R'⁺+ (окислитель+e) исключается поскольку при использовании в качестве среды уксусной кислоты ацетаты практически не образуются, и выход перекиси не снижается.

Трет-бутилнадэфиры гладко реагируют с олефинами в присутствии каталитических количеств солей меди и кобальта с образованием аллиловых эфиров с хорошими и умеренными выходами^{73, 76}. Так, из циклогексена, октена-1 и кумола получены соответственно 3-ацилоксициклогексен, 3-ацилоксиоктен-1 и бензоат диметилфенилкарбинол:



Если в отсутствие катализатора подобные реакции приводят обычно к смеси изомеров, то в присутствии солей меди и кобальта реакция специфична — ацилоксигруппа замещает α -положение к двойной связи.

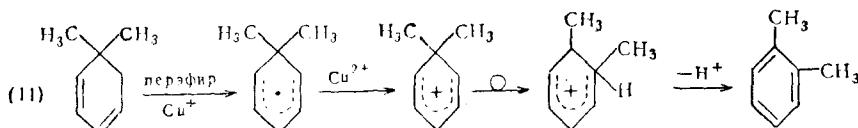
В более поздних работах⁷⁷⁻⁷⁹ для разделения и идентификации продуктов реакции применена газо-жидкостная хроматография и показано, что при взаимодействии *трет*.-бутилнадэфиров с алkenами-1 под влиянием катализитических количеств солей меди образуются не только 3-ацилоксиалкены-1, но и изомерные им 1-ацилоксиалкены-2. Этот факт дает основание предполагать, что реакция протекает с образованием относительно свободных карбониевых ионов, которые в процессе реакции претерпевают перегруппировку. Механизм реакции, предложенный Коши^{77, 78} и Уоллингом⁷⁹, сводится к следующей многостадийной схеме:



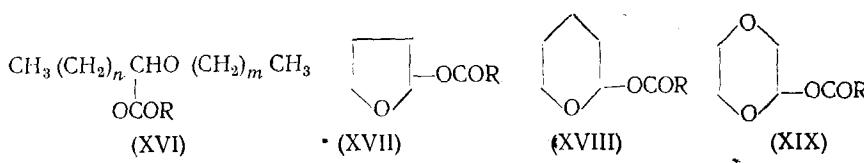
Процесс представляет собой цепную реакцию, которая поддерживается посредством закисного и окисного состояний меди.

Интересную перегруппировку с 1,2-перемещением алкильных групп наблюдали Уоллинг и Лэйтас⁷⁹ при взаимодействии *трет*.-бутилнадэфата и 6,6-диметилциклогексадиена-1,3 в присутствии солей меди.

При этом с выходом 6% был выделен *o*-ксилол, который не образовался в отсутствие меди или надэфира. Получение *o*-ксилола строго свидетельствует об образовании промежуточного карбониевого кationa:

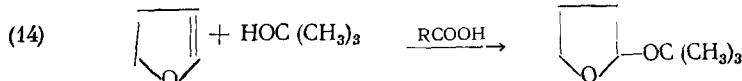
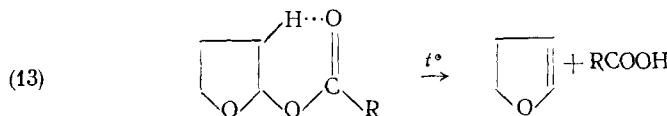
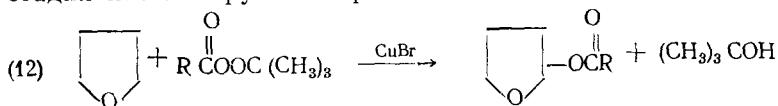


Алифатические, ароматические и циклические эфиры гладко реагируют с *трет*.-бутилнадэфиром при 67—90° в присутствии CuCl или CuBr^{76, 80-88}. Первичными продуктами реакции являются ацилоксипроизводные эфиров (например XVI—XIX), которые неустойчивы в условиях эксперимента и частично распадаются на соответствующие карбоновые кислоты и ненасыщенные эфиры⁸²:



Из 2-бензоилокситетрагидрофурана (XVII) получен с выходом 66% 2,3-дигидрофuran (13). Ненасыщенные простые эфиры присоединяются к *трет*.-бутиловому спирту, давая соответствующие ацетали (14).

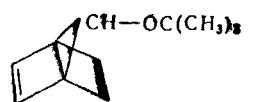
Эта стадия катализируется карбоновой кислотой:



Реакция является общей для простых эфиров, содержащих две смежные метиленовые группы рядом с эфирным кислородом. Диэфиры, такие как диоксан, дают более устойчивые ацилоксипроизводные, которые медленно распадаются при продолжительном нагревании в соответствующие ацетали (с низким выходом).

Аналогичные серусодержащие продукты с хорошими выходами получены^{83, 89, 90} при взаимодействии тиоэфиров с трет.-бутилнадэфирами.

Своеобразное замещение происходит^{91, 92} при взаимодействии трет.-бутилнадэфиров с норборнадиеном под влиянием катализитических количеств CuBr. При этом с выходом 26% получен 7-трет.-бутоксиорборнадиен:



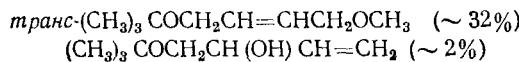
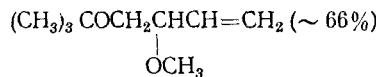
Механизм каталитического действия солей меди в реакциях органических перекисей подробно рассмотрен в работах Коши^{14, 77, 78, 93-95} и Уоллинга⁷⁹.

Характер продуктов реакций перекисных соединений в присутствии больших количеств солей меди в значительной степени зависит от природы аниона. Например, CuCl₂ и CuBr₂ окисляют алкильные радикалы в соответствующие алкилгалогениды, тогда как CuSO₄ в аналогичных условиях приводит к образованию ненасыщенных соединений и продуктов сольволиза. Первичные алкильные радикалы дают в присутствии CuSO₄, главным образом, ненасыщенные соединения, тогда как третичные алкильные, бензильные и аллильные радикалы — продукты сольволиза. Таким образом, выбирая подходящие условия реакции, можно синтезировать заданные продукты. Нижеприведенные примеры иллюстрируют эти теоретические положения (ср. также гл. 2).

При взаимодействии трет.-бутилгидроперекиси с бутадиеном в присутствии FeSO₄ образуются трет.-бутоксирадикалы, которые легко присоединяются к бутадиену, и полученные трет.-бутоксибутенилрадикалы димеризуются⁹⁶.

Если эту реакцию проводят в присутствии сульфатов Fe²⁺—Cu²⁺ в водном метаноле^{14, 94}, то с хорошим выходом (55—60%) получают мети-

ловые эфиры изомерных *трет.*-бутоксибутенолов следующего состава:

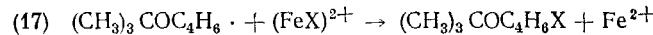
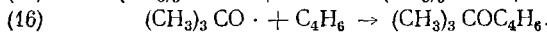
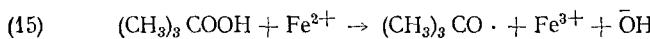


Механизм подобных реакций уже рассмотрен в гл. 2.

При реакции *трет.*-бутилгидроперекиси с бутадиеном в присутствии системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ или $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ и ионов Cl^- , Br^- , SCN^- или N_3^- получены^{19, 97} с хорошими выходами соединения типа $(\text{CH}_3)_3\text{CA}(\text{C}_4\text{H}_6)\text{X}$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{SCN}, \text{N}_3$.

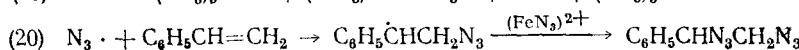
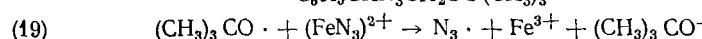
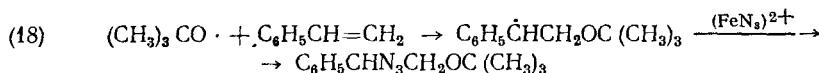
Например, при взаимодействии *трет.*-бутилгидроперекиси (0,63 г · мол) с бутадиеном (0,30 г · мол) и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,55 г · мол), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,32 г · мол), LiCl (0,56 г · мол) при температуре $-10 \div -15^\circ$ получают с выходом 98% (по диену) и 47% (по перекиси) смесь 1-хлор-4-*трет.*-бутоксибутена-2 и 3-хлор-4-*трет.*-бутоксибутена-1⁹⁷.

Исследование реакций *трет.*-бутоксирадикала, обладающего довольно сильным электрофильным характером в присутствии хлор-, азидо- и тиоциан-анионов и олефинов, показало, что направление реакции зависит от донорно-акцепторных свойств заместителей в молекуле олефина¹⁹. С бутадиеном реакция идет по схеме:

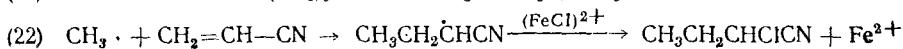
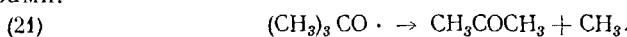


Циклопентадиен ведет себя аналогично бутадиену. Стирол в тех же условиях в присутствии ионов хлора образует *трет.*-бутиловый эфир 1-хлор-1-фенилэтилового спирта, а в присутствии азida натрия — смесь $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHN}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHN}_3\text{CH}_2\text{N}_3$.

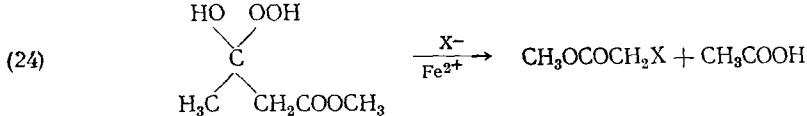
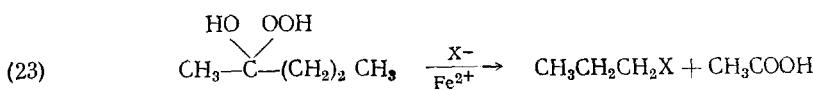
По-видимому, в присутствии азida натрия параллельно идут два процесса:



Снижение реакционной способности *трет.*-бутоксирадикала наблюдается при разложении гидроперекиси *трет.*-бутила в присутствии системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, ионов хлора и акрилонитрила. В этом случае в качестве главного продукта реакции получается α -хлорбутиронитрил. Этот факт объясняется тем, что сильно электрофильный *трет.*-бутоксирадикал не может реагировать с этиленовой связью акрилонитрила, имеющей электрон-дефицитный характер, и поэтому распадается с образованием метильного радикала, обладающего нуклеофильными свойствами:

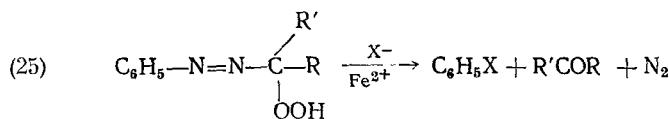


При разложении перекисей ациклических кетонов солями эвакиса железа или меди в присутствии ионов Cl^- , SCN^- , N_3^- получают соответственно замещенные алкилы⁵⁶:

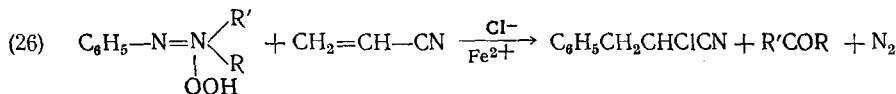


При взаимодействии перекисей ациклических дикетонов и кетоэфиров с сульфатом зажиси железа в присутствии бутадиена получают дикетоны и сложные эфиры дикарбоновых кислот с длинной цепью углеродных атомов ^{98, 99}.

Взаимодействие гидроперекисей фенилгидразонов кетонов с солями зажиси железа или меди в присутствии анионов Cl^- , Br^- , SCN^- , N_3^- протекает по типу реакции Зандмайера ¹⁰⁰ с образованием соответственно замещенных арилов:



При реакции таких гидроперекисей с акрилонитрилом или акрилатами в аналогичных условиях (реакция Мейервейна) ¹⁰¹ образуются с хорошими выходами α -замещенные β -фенилпропионитрилы (или соответственно эфиры α -замещенных β -фенилпропионовых кислот):



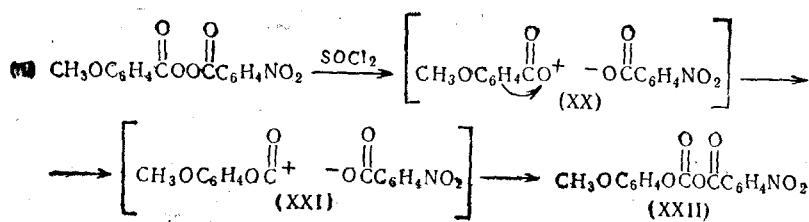
4. Ионные реакции перекисей под влиянием кислот Льюиса

За последние годы накоплен обширный экспериментальный материал, показывающий, что некоторые перекиси способны разлагаться в растворе не только по радикальному, но и по ионному механизму ¹⁰²⁻¹⁰⁷.

Ионные реакции перекисей катализируются полярными растворителями ^{102, 103}, сильными кислотами ¹⁰²⁻¹⁰⁷ и кислотами Льюиса (AlCl_3 , SbCl_5 , FeCl_3 , BF_3 и др.) ^{104, 106, 108-114}.

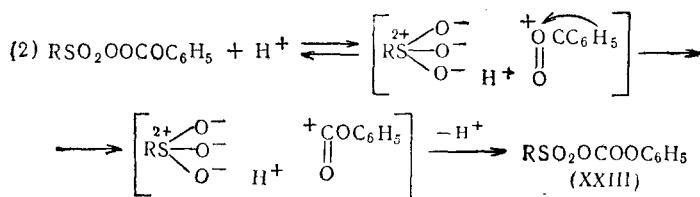
Чаще всего гетеролитическое разложение перекисей приводит к внутримолекулярной перегруппировке ^{102-105, 110, 113} и, вследствие этого, к потере способности инициировать радикальную полимеризацию ^{102, 103}.

Так, например, перекись *p*-метоксибензоил-*p*'-нитробензоила в бензole распадается по радикальному механизму, тогда как в сильно полярном тионилхлориде — по ионному, с образованием смешанного ангидрида *p*-нитробензойной кислоты и метоксифенилового эфира угольной кислоты (XXII) ¹⁰²:



p-Метоксифенильная группа в катионе (XX) мигрирует к перекисному кислороду с образованием карбониевого катиона (XXI). Рекомбинация ионов приводит к образованию смешанного ангидрида (XXIII).

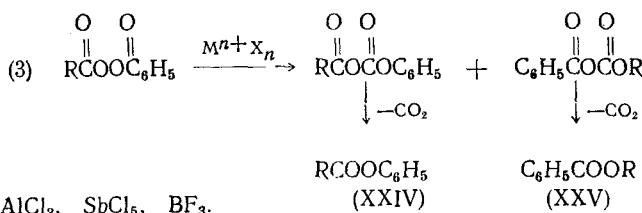
Алкансульфонильные перекиси распадаются¹¹¹ в органических растворителях (независимо от их полярности) по ионному механизму с образованием смешанных ангидридов (XXIII). Эта реакция катализируется алкансульфокислотой, которая образуется в результате первоначального гомолитического распада перекиси^{104, 105}:



где R=CH₃, C₂H₅, *n*-C₃H₇, *i*-C₃H₇

Если связать образующуюся сульфокислоту (например, сухим порошкообразным поташом^{104, 105}), то перекиси распадаются преимущественно по радикальному механизму; с другой стороны, добавка сульфокислоты или апротонных кислот (AlCl₃, SnCl₄, SbCl₅) направляет реакцию в сторону гетеролитической изомеризации по (2). При этом получают с выходом более 85% смешанные ангидриды алкансульфокислот и монофенилового эфира угольной кислоты (XXIII).

Аналогичную перегруппировку претерпевает перекись бензоила^{102, 108, 109, 115, 116} под влиянием AlCl₃ и SbCl₅, несимметрично замещенные аналоги перекиси бензоила и другие несимметричные ацильные перекиси под влиянием BF₃¹¹³. Образующиеся в результате гетеролитической перегруппировки ацилфенилкарбонаты нестабильны, и в присутствии апротонных кислот распадаются на соответствующие сложные эфиры (выход 70—95%) и CO₂:



где Mⁿ⁺ X_n=AlCl₃, SbCl₅, BF₃.

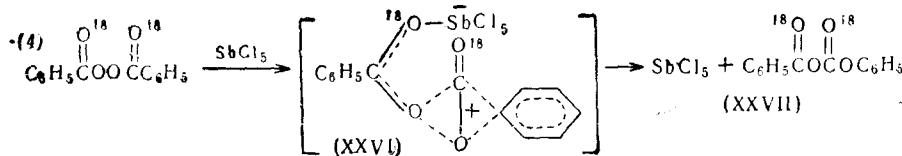
R=C₆H₅, *p*-CH₃OC₆H₄, *p*-CH₃C₆H₄, *p*-ClC₆H₄, *p*-BrC₆H₄,

p-NO₂C₆H₄, *o*-CH₃C₆H₄, *o*-ClC₆H₄, CH₃, ClCH₂, C₂H₅ и др.

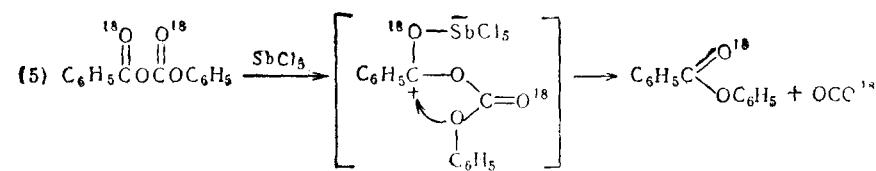
В зависимости от R преобладает XXIV или XXV. Так, при R=*p*-NO₂C₆H₄ образуется 100% XXIV, а при R=*p*-CH₃OC₆H₄ 100% XXV.

Дэнни и сотрудники исследовали гетеролитические перегруппировки перекиси бензоила под влиянием SbCl₅^{115, 116} и некоторых других перекисей^{117, 118} с помощью метки O¹⁸ по карбонильной группе. При этом в образующемся сложном эфире (R=C₆H₅; XXIV—XXV) метка остается в карбониле, а фенольный кислород не содержит избытка O¹⁸.

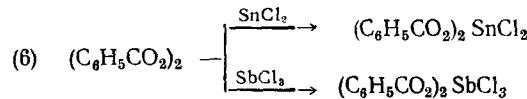
На основании этих данных авторы приходят к выводу, что при гетеролизе перекиси не образуются свободные карбоневые катионы, и перегруппировка проходит в переходном комплексе типа (XXVI):



Образующийся смешанный карбонат (XXVII) под влиянием SbCl_5 быстро распадается по (5):

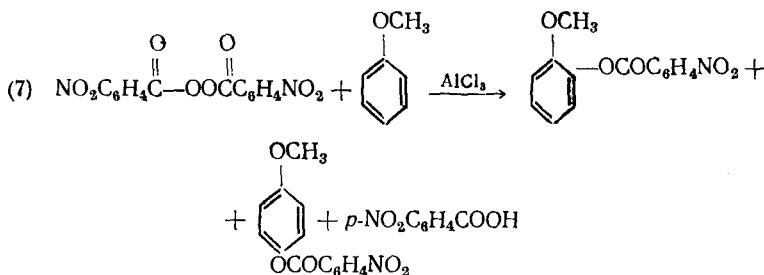


Перекись бензоила количественно реагирует с SnCl_2 и SbCl_3 при комнатной температуре по (6)¹¹⁹:



По-видимому, в процессе этой реакции перекись бензоила гомолитически распадается по $\text{O}-\text{O}$ -связи, и образующиеся бензоатные радикалы взаимодействуют с указанными солями. При этом Sn^{2+} и Sb^{3+} переходят соответственно в Sn^{4+} и Sb^{5+} .

Недавно Эдварт и сотрудники¹¹⁴ показали, что перекись *p,p'*-динитробензоила способна под влиянием AlCl_3 , взятым в количестве, эквимолярном перекиси, реагировать с сильно нуклеофильными растворителями (анизол, мезитилен, 1,3-диметоксибензол) при 0—25° по типу реакции Фриделя—Крафтса, давая с умеренными выходами соответствующие *p*-нитробензоаты (7):



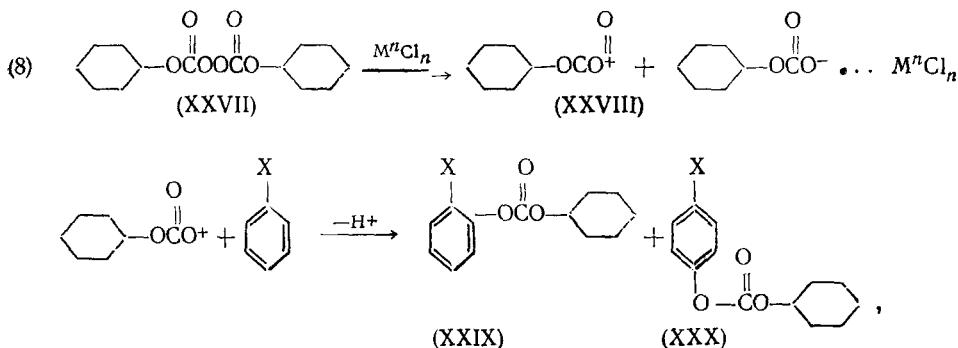
По-видимому, перекись гетеролитически распадается по $\text{O}-\text{O}$ -связи, и образующийся *p*-нитробензоилоксикатион атакует ароматическое кольцо. Электрофильная атака облегчена электронодонорными заместителями. С бензолом и толуолом такая реакция не протекает. Иссле-

довано взаимодействие дициклогексилпероксидикарбоната (XXVII) с ароматическими соединениями под влиянием FeCl_3^{112} , SbCl_5 , SbCl_3 и AlCl_3 .

В отсутствие апротонных кислот надкарбонат гомолитически распадается в толуоле при 50—65° в CO₂ и циклогексилоксирадикалы, которые частично диспропорционируют в «клетке» растворителя, частично взаимодействуют с толуолом, и образующиеся бензильные радикалы димеризуются в дибензил¹²⁰.

Каталитические количества аprotонных кислот ($SbCl_5$, $FeCl_3$) не оказывают влияния на распад надкарбоната, так как выводятся из сферы реакции в виде твердого комплекса¹²⁰.

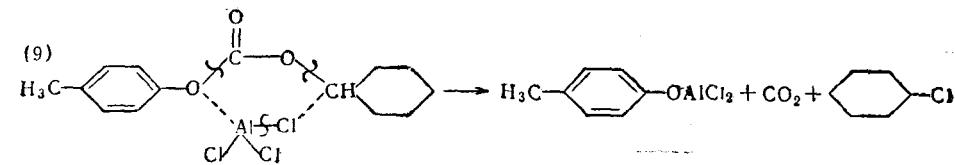
При введении в реакционную среду аprotонных кислот в количестве 10—50 мол.%, гомолитическая реакция с растворителями подавляется, и надкарбонат вступает с ароматическими соединениями в реакцию Фриделя — Крафтса с образованием соответствующих смешанных карбонатов (XXIX, XXX):

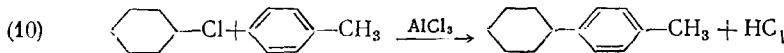


где $X = H, CH_3, OCH_3, Cl$.

Циклогексилоксикарбоксикацион (XXVIII) достаточно реакционно-способен и не требует активации ароматического кольца электронодонорными заместителями: с бензолом под влиянием FeCl_3 образуется фенилциклогексилкарбонат с выходом 17%, с толуолом — *o*- и *p*-толилциклогексилкарбонаты (34 и 7%, соответственно). Электронодонорные заместители способствуют электрофильной атаке. Так, с анизолом даже в отсутствие кислот Льюиса образуются *o*- и *p*-метоксифенилциклогексилкарбонаты с хорошим выходом.

Сильные кислоты Льюиса, например AlCl_3 , способны разлагать смешанные карбонаты. При распаде надкарбоната в толуоле в присутствии AlCl_3 (50 мол. %) при 40—60° главным продуктом реакции является *p*-толилциклогексан (выход 40%), который получается в результате распада первичных толилциклогексилкарбонатов (XXIX и XXX) по (9):





При проведении реакции в хлорбензоле получен *p*-хлорфенилциклогексан. Схема реакции подтверждена количественным выделением хлористого водорода.

Ионные реакции перекисей с растворителями практически ограничиваются приведенными примерами^{112, 114}. Однако возрастающий интерес к подобным процессам дает основание предполагать, что в ближайшем будущем на основе ионных реакций перекисей будут разработаны новые методы синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики, Изд. АН СССР, 1958, стр. 260—270.
2. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, ИЛ, 1960, стр. 447—454.
3. D. D. Coffman, E. L. Jenner, R. D. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2864 (1958).
4. M. S. Kharasch, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., **62**, 926 (1940).
5. M. S. Kharasch, M. T. Gladston, Там же, **65**, 15 (1943).
6. Г. А. Разуваев, Л. С. Богуславская, ЖХХ, **31**, 3440 (1961).
7. Г. А. Разуваев, Л. С. Богуславская, ЖХХ, **32**, 2320 (1962).
8. Л. С. Богуславский, Г. А. Разуваев, ЖХХ, **33**, 2021 (1963).
9. Г. А. Разуваев, Л. С. Богуславская, Bul. inst. politehnic Jasi, VIII (XII), № 3—4, 141 (1962); Труды по хими и хим. технологиям (Горький), 1963, № 1, 155.
10. H. E. De La Mare, J. K. Kochi, F. F. Rust, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2013 (1961).
11. D. J. Mackinnon, W. A. Waters, J. Chem. Soc., **1953**, 323.
12. N. Uri, Chem. Rev., **50**, 375 (1952).
13. J. K. Kochi, F. F. Rust, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2017 (1961).
14. H. E. De La Mare, J. K. Kochi, F. F. Rust, Там же, **85**, 1437 (1963).
15. Shono Tatsuya, Jicumi Tetsuo, Oda Ryohei, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **81**, 1344 (1960); РЖХим., **1962**, Ж60.
16. D. D. Coffman, E. L. Jenner, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2872 (1958).
17. E. L. Jenner, Ам. пат. 2757210 (1956); РЖХим., **1959**, 16387.
18. C. E. Frank, J. L. Mador, Ам. пат. 2828209 (1958); C. A., **53**, 1142e (1958).
19. F. Minisci, R. Galli, Tetrahedron Letters, **1962**, 533.
20. D. D. Coffman, R. Cramer, W. E. Mothel, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2882 (1958).
21. S. L. Cosgrove, W. A. Waters, J. Chem. Soc., **1949**, 1726.
22. J. H. Merz, W. A. Waters, Там же, **1949**, 2074.
23. Eiichi Iwata, Senichi Josikawa, Shigeru Tsutsumi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sect., **64**, 463 (1961); РЖХим., **1961**, Л40.
24. J. R. L. Smith, R. O. C. Norman, J. Chem. Soc., **1963**, 2897.
25. А. И. Бродский, Н. А. Высоцкая, ЖХХ, **32**, 2273 (1962).
26. J. A. Hamilton, J. R. Friedman, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1008 (1963).
27. A. Cier, C. Nofre, Bull. Soc. Chim. France, **1959**, 1523.
28. C. Nofre, A. Lafier, A. Cier, C. r., **253**, 687 (1961).
29. A. Cier, A. Lafier, M. Ravier, C. Nofre, C. r., **254**, 504 (1962).
30. R. Grinstead, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3464, 3472 (1960).
31. R. F. Brown, S. E. Jamison, U. K. Pandit, J. Pincus, G. R. White, H. R. Braendlin, J. Org. Chem., **29**, 146 (1964).
32. N. A. Milas, S. A. Harris, P. S. Panagiotacos, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2430 (1939).
33. N. A. Milas, Ам. пат. 2298405 (1942); C. A., **37**, 1458⁵ (1943).
34. R. Criegee, W. Schnorrenberg, J. Becke, Ann., **565**, 7 (1949).
35. W. Cooper, W. H. T. Davison, J. Chem. Soc., **1952**, 1180.
36. M. S. Kharasch, G. Sosnovsky, J. Org. Chem., **23**, 1322 (1958).
37. N. Brown, M. J. Hartig, M. J. Roedel, A. N. Anderson, C. E. Schweitzer, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1756 (1955).
38. E. G. E. Hawkins, Англ. пат. 740747 (1952); C. A., **50**, 15582b (1956).
39. M. J. Roedel, Ам. пат. 2601223 (1952); C. A., **47**, 2202d (1953).
40. M. S. Kharasch, W. Nudenberg, J. Org. Chem., **19**, 1921 (1954).
41. E. G. E. Hawkins, D. P. Young, J. Chem. Soc., **1955**, 3463.
42. F. Minisci, La Chim. e l'Industria, **44**, 740 (1962).
43. F. Minisci, Gazz. chim. ital., **89**, 626 (1959).

44. F. Minisci, Там же, **89**, 1910 (1959).
 45. F. Minisci, Итал. пат. 580012 (1958); C. A., **54**, 1318e (1960).
 46. F. Minisci, Angew. chem., **70**, 599 (1958).
 47. F. Minisci, A. Portolani, Gazz. chim. ital., **89**, 1921 (1959).
 48. F. Minisci, A. Portolani, Там же, **89**, 1941 (1959).
 49. H. E. De La Mare, J. K. Kochi, F. F. Rust, Ам. пат. 3013068 (1961); РЖХим., **1963**, 8H7.
 50. F. Minisci, Gazz. chim. ital., **89**, 2428 (1959).
 51. F. Minisci, U. Pallini, Там же, **89**, 2438 (1959).
 52. J. B. Braunwarth, G. W. Crosby, J. Org. Chem., **27**, 2064 (1962).
 53. F. Minisci, U. Pallini, Франц. пат. 1276989 (1961); РЖХим., **1963**, 9H16.
 54. F. Minisci, U. Pallini, Gazz. chim. ital., **89**, 1030 (1961).
 55. J. K. Kochi, F. F. Rust, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3946 (1961).
 56. G. P. Chiusoli, F. Minisci, Итал. пат. 568332 (1957); C. A., **53**, 15992c (1959).
 57. G. P. Chiusoli, F. Minisci, Gazz. chim. ital., **88**, 43 (1958).
 58. G. P. Chiusoli, F. Minisci, Там же, **88**, 261 (1958).
 59. G. P. Chiusoli, F. Minisci, Итал. пат. 570446 (1957); C. A., **53**, 14944c (1959).
 60. G. P. Chiusoli, F. Minisci, Итал. пат. 579419 (1958); C. A., **54**, 1318h (1960).
 61. F. Minisci, Gazz. chim. ital., **91**, 386 (1961).
 62. E. L. Gasson, E. G. E. Hawkins, A. F. Millidge, D. C. Quin, J. Chem. Soc., **1950**, 2798.
 63. H. Rein, R. Criegee, Angew. Chem., **62**, 120 (1956).
 64. E. G. E. Hawkins, D. P. Jounig, J. Chem. Soc., **1950**, 2804.
 65. D. D. Coffman, H. N. Cripps, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2877 (1958).
 66. F. Minisci, G. Belvedere, Gazz. chim. ital., **90**, 1299 (1960).
 67. S. Murai, N. Sonoda, S. Tsutsumi, Bull. Soc. Chem. Japan, **36**, 527 (1963).
 68. M. Milas, R. Peebar, O. Mageli, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2323 (1954).
 69. J. Kumamoto, H. E. De La Mare, F. F. Rust, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1935 (1960).
 70. J. H. Jones, M. R. Fenske, Ам. пат. 2989563 (1961); C. A., **56**, 2336b (1962).
 71. R. V. Digman, D. F. Anderson, J. Org. Chem., **28**, 239 (1963).
 72. M. S. Kharasch, A. Fono, Там же, **23**, 324, 325 (1958).
 73. M. S. Kharasch, G. Sosnovsky, J. Am. Chem. Soc., **80**, 756 (1958).
 74. M. S. Kharasch, A. Fono, J. Org. Chem., **24**, 72 (1959).
 75. M. S. Kharasch, A. Fono, Там же, **24**, 606 (1959).
 76. M. S. Kharasch, G. Sosnovsky, N. C. Jang, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5819 (1959).
 77. J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3271 (1962).
 78. J. K. Kochi, Tetrahedron, **18**, 483 (1962).
 79. C. Walling, A. Lawitsas, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2084 (1963).
 80. G. Sosnovsky, N. C. Jang, J. Org. Chem., **15**, 899 (1960).
 81. G. Sosnovsky, Там же, **25**, 874 (1960).
 82. G. Sosnovsky, Tetrahedron, **13**, 241 (1961).
 83. G. Sosnovsky, J. Org. Chem., **26**, 281 (1961).
 84. G. Sosnovsky, Tetrahedron, **18**, 15 (1962).
 85. S.-O. Lawesson, C. Berglund, Tetrahedron Letters, **1960**, № 2, 4.
 86. S.-O. Lawesson, C. Berglund, Arkiv Kemi, **16**, 287 (1960).
 87. S.-O. Lawesson, C. Berglund, Там же, **17**, 465, 485 (1961).
 88. S.-O. Lawesson, C. Berglund, Angew. Chem., **73**, 65 (1961).
 89. S.-O. Lawesson, C. Berglund, Acta Chem. Scand., **15**, 36 (1961).
 90. S.-O. Lawesson, C. Berglund, S. Grönwall, Acta Chem. Scand., **15**, 249 (1961).
 91. S. Story, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3271 (1962).
 92. S. Story, J. Org. Chem., **26**, 287 (1961).
 93. J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1572 (1962).
 94. J. K. Kochi, Там же, **84**, 2785 (1962).
 95. J. K. Kochi, Там же, **85**, 1958 (1963).
 96. M. S. Kharasch, F. S. Arimoto, W. Nudenberg, J. Org. Chem., **16**, 1556 (1951).
 97. F. Minisci, R. Galli, U. Pallini, Gazz. chim. ital., **91**, 1023 (1961).
 98. D. D. Coffman, H. Cripps, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2880 (1958).
 99. D. D. Coffman, H. Cripps, Ам. пат. 26718810 (1954); C. A., **49**, 5522d (1955).
 100. F. Minisci, Gazz. chim. ital., **90**, 1307 (1960).
 101. F. Minisci, U. Pallini, Gazz. chim. ital., **90**, 1318 (1960).
 102. J. E. Leffler, J. Am. Chem. Soc., **72**, 67 (1950).
 103. J. E. Leffler, C. C. Petropoulas, Там же, **79**, 3068 (1957).
 104. G. A. Razuvayev, V. R. Likhterov, V. S. Etlis, Tetrahedron, Letters, **1962**, 527.

105. Г. А. Разуваев, В. Р. Лихтеров, В. С. Этлис, ЖОХ, **32**, 2033 (1962).
106. P. D. Bartlett, B. T. Stogau, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4954 (1958).
107. H. Hart, R. A. Cipriani, Там же, **84**, 3697 (1962).
108. A. F. Reyngart, Rec. trav. chim., Pays-Bas, **46**, 5472 (1927).
109. H. Grelissen, P. H. Germans, Ber., **58**, 479 (1935).
110. В. Н. Латяева, Г. А. Разуваев, Труды по химии и хим. технологии (Горький), **1961**, № 3, 640.
111. В. Р. Лихтеров, В. С. Этлис, Г. А. Разуваев, А. В. Горелик, Высокомол. соед., **4**, 357 (1962).
112. Г. А. Разуваев, Н. А. Карташова, Л. С. Богуславская, ЖОХ, **34**, 2093 (1964).
113. G. Huisgen, W. Edl, Angew. Chem., **74**, 588 (1962).
114. G. T. Edward, H. C. Chang, S. A. Samad, Canad. J. Chem., **40**, 804 (1962).
115. D. B. Denney, D. Z. Denney, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2455 (1962).
116. D. Z. Denney, T. M. Valega, D. B. Denney, Там же, **86**, 46 (1964).
117. D. B. Denney, Там же, **78**, 590 (1956).
118. D. B. Denney, D. Z. Denney, Там же, **79**, 4806 (1957).
119. Г. А. Разуваев, Б. Н. Морыганов, Е. П. Длин, Ю. А. Ольдекоп, ЖОХ, **24**, 262 (1954).
120. Л. С. Богуславская, Н. А. Карташова, В. Е. Шурыгин, Г. А. Разуваев, ЖОХ, **34**, 3081 (1964).

Научно-исследовательский институт
хлорорганических продуктов и акрилатов
