

УДК 547.582.3

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

*Л. С. Богуславская*

### ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Система $\text{H}_2\text{O}_2$ — $\text{Fe}^{2+}$ (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

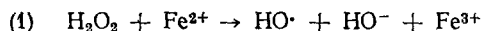
Окислительно-восстановительные системы, содержащие перекиси и соли металлов переменной валентности, хорошо известные как инициаторы винильной полимеризации, находят все большее применение для синтеза многих интересных низкомолекулярных соединений. Образующиеся в таких системах свободные радикалы могут 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 обуславливает 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.

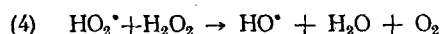
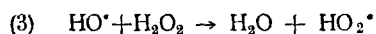
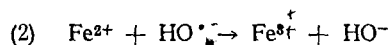
### 1. Система $\text{H}_2\text{O}_2$ — $\text{Fe}^{2+}$ (реактив Фентона)

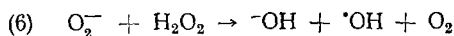
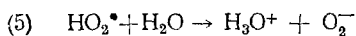
Эта система со времени ее открытия в 1894 г. являлась предметом многочисленных исследований. Применение ее в качестве инициатора полимеризации для окисления алифатических и гидроксирования ароматических соединений рассматривается в монографиях Семенова<sup>1</sup> и Уоллинга<sup>2</sup>.

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

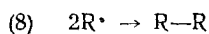
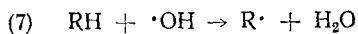


В отсутствие органического субстрата последний может вызвать следующий ряд реакций:





В 1958 г. Коффман, Дженнер и Липскомб<sup>3</sup> 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, приливании водных растворов эквимольных количеств перекиси водорода и сульфата закиси железа к избытку алифатического соединения (в виде водного раствора или эмульсии).

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

Атака гидроксильных радикалов на молекулу алифатического соединения неспецифична<sup>3</sup>: гидроксил отрывает атомы водорода не только из  $\alpha$ -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 реактивом Фентона получена смесь приблизительно равных количеств адипонитрила,  $\alpha, \alpha'$ -диметилсукцинонитрилов и  $\alpha$ -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 С—Н-связями.

Так, из триметилуксусной кислоты получена  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетраметилянтарная кислота (выход 37%): из трет-бутилового спирта —  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетраметилтетраметилэтиленгликоль (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  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2 = 2$  л/г-мол.

Сопоставив литературные данные об активности атомов хлора в реакции с пропионовой и масляными кислотами<sup>4,5</sup> с собственными экспериментальными данными, авторы высказали предположение, что свободный гидроксильный радикал и атомарный хлор обладают сходной способностью к атаке С—Н-связей.

Авторы обращают внимание на то, что карбонильная группа дезактивирует  $\alpha$ -положение в карбоновых кислотах к атаке гидроксильного радикала. По их данным С—Н-связи в пивалиновой кислоте  $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{COOH}$  в 9 раз реакционноспособнее, чем С—Н-связи в уксусной кислоте.

Разуваев и Богуславская исследовали реакцию алифатических сложных эфиров с реактивом Фентона в условиях синтеза Коффмана<sup>6-9</sup>. Исследование проводилось на метиловых эфирах алифатических карбоновых кислот и алкилацетатах. При этом получены ди- и олигомерные эфиры и продукты окислительного распада исходных эфиров.

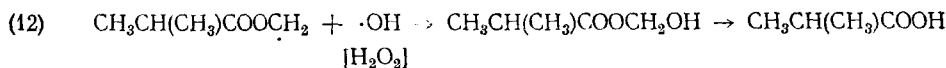
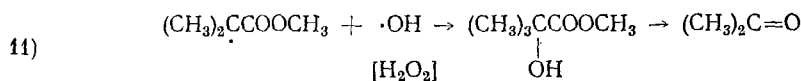
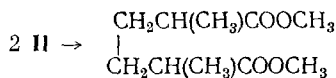
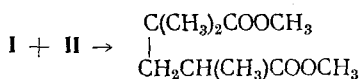
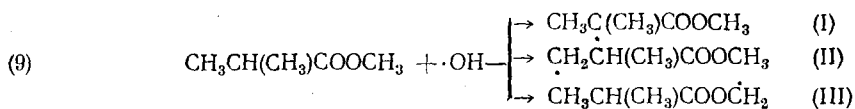
\* Отрывается водород, связанный с углеродом.

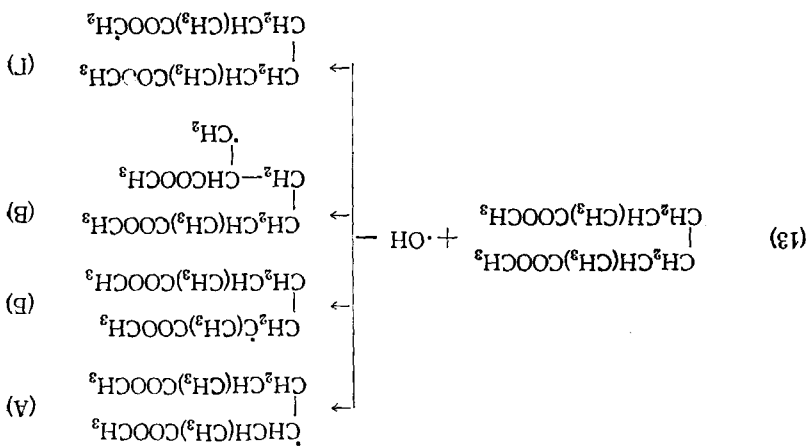
Дегидродимеры метиловых эфиров кислот представляют собой смесь диметиловых эфиров изомерных дикарбоновых кислот; дегидродимеры алкилацетатов — диацетаты гликолей. Выход ди- и олигомерных эфиров достигает в некоторых случаях 60% (по  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) и 70% (по исходному эфиру). Так, при взаимодействии метилового эфира изомасляной кислоты с реактивом Фентона получены (указан выход в процентах по исходной  $\text{H}_2\text{O}_2$  и прореагировавшему эфиру): диметиловые эфиры  $\alpha, \alpha'$ -диметиладипиновой кислоты (12; 14),  $\alpha, \alpha, \alpha'$ -триметилглутаровой кислоты (14; 17),  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетраметилантарной кислоты (2; 2,5), олигомеры (три- и тетрамеры) метилизобутирата (29; 35), монометиловые эфиры  $\text{C}_8$ -дикарбоновых кислот (2; 2,5), ацетон (—; 2) и изомасляная кислота (—; 24) (реакции 9—15). При взаимодействии изопропилацетата с реактивом 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 получают 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  $\alpha, \alpha'$ -диметилянтарной кислот и этиловые эфиры 5-пропионилоксивалерьяновой и 2-метил-4-пропионилоксимасляной кислот с примесью неидентифицированных димеров (общий выход 21% по исходному эфиру).

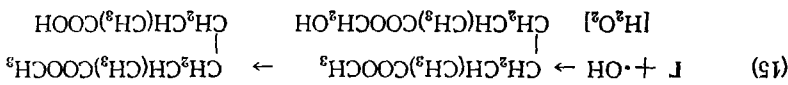
Схему процессов, протекающих при взаимодействии сложных эфиров с реактивом Фентона, можно изобразить следующим рядом реакций:

*Метиловые эфиры кислот (на примере метилизобутирата):*

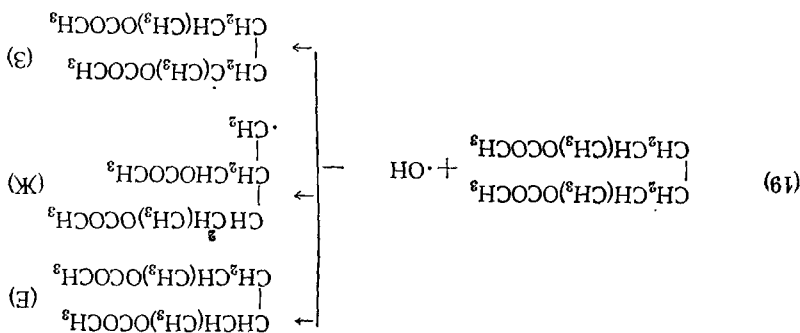
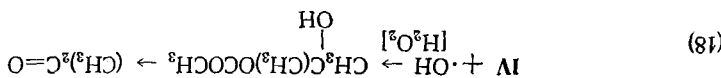
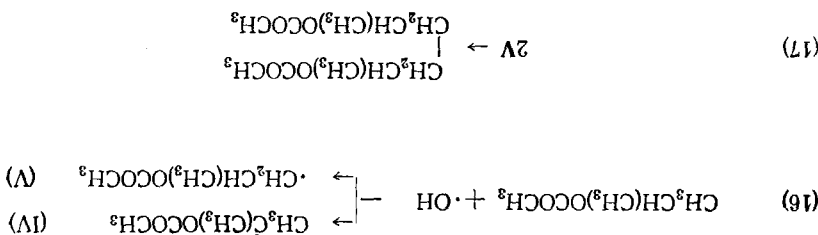




(14) A, B, B, I + I, II, III  $\rightarrow$  Три-, тетрамеры и высшие олигомеры



Алкимахематри (на нумере изопониматематри)


$$E, \text{ Ж}, 3 + V \rightarrow \text{Trn-}, \text{ тетрамеры и высшие олигомеры.} \quad (20)$$

Олигомеры представляют собой сложную смесь стиркульных изомеров.

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

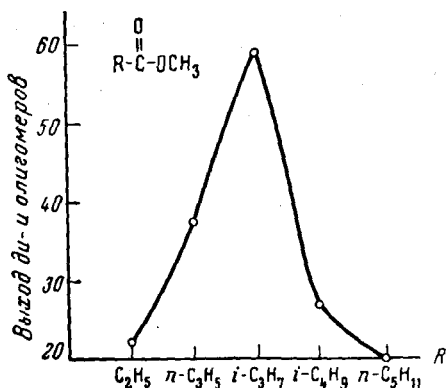


Рис. 1. Зависимость выхода ди- и олигомеров эфиров общей формулы RCOOCH<sub>3</sub> от величины и строения радикала R.

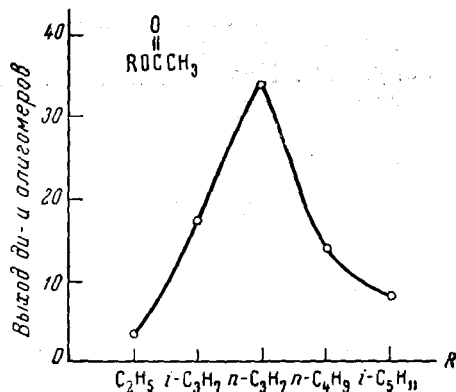


Рис. 2. Зависимость выхода ди- и олигомеров эфиров общей формулы ROCOCH<sub>3</sub> от величины и строения радикала R.

Наличие большого количества олигомеров затрудняет расчет положений свободнорадикальной атаки. Однако для метилизобутирата приближенный расчет показывает, что  $\alpha$ -положение реакционноспособнее  $\beta$ -положения.

Ионы металлов, способные к комплексообразованию ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ), образуя комплексы со свободными алкильными радикалами, уменьшают их реакционную способность и тем самым способствуют димеризации<sup>10</sup>. Когда в качестве иона комплексообразователя применяли  $\text{Fe}^{3+}$ , то добавки фторида натрия, связывающего  $\text{Fe}^{3+}$  в твердый комплекс, приводили к значительному уменьшению количества образующегося димера.

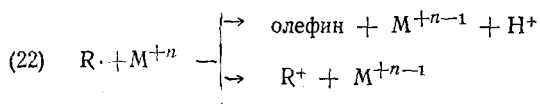
Разуваев и Богуславская исследовали влияние добавок эквимольных количеств некоторых солей металлов на взаимодействие алифатических сложных эфиров с реактивом Фентона. Добавки солей Ni, Co, Mn и NaF не оказывали существенного влияния на выход и состав продуктов. В присутствии эквимольного количества NaCl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

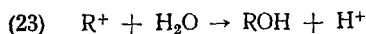
Известно<sup>11,12</sup>, что хлорид-анионы тормозят окисление реактивом Фентона (схема 21):



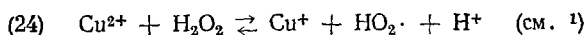
В присутствии эквимольного количества  $\text{CuSO}_4$  реакция дегидродимеризации эфиров также почти полностью подавляется.

Известно<sup>13,14</sup>, что ионы  $\text{Cu}^{2+}$  могут окислять алкильные радикалы по схеме:





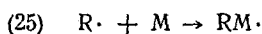
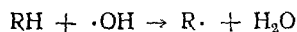
Тогда при добавлении  $CuSO_4$ , например, к системе метилбутират —  $FeSO_4-H_2O_2$  следовало бы ожидать образования эфиров ненасыщенных кислот, оксикислот (или продуктов их дальнейшего окисления — альдегидо- и кетокислот). Однако перечисленные продукты не были обнаружены. Незначительные количества 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  $Cu^{2+}$



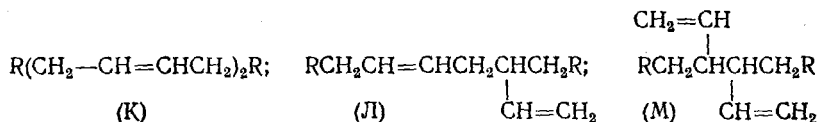
Исследовано<sup>15</sup> взаимодействие некоторых аминов и простых эфиров с реактивом Фентона. При этом с очень низкими выходами (0,5—10%) получены соответствующие дегидродимеры.

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<sup>16,17</sup> аддитивные димеры по схеме



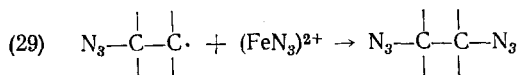
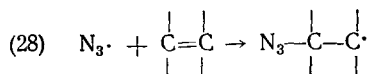
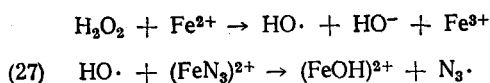
Аддитивные димеры представляют собой соединения с прямой (К) и разветвленной (Л, М) цепью углеродных атомов, образовавшейся в результате 1,4- и 1,2-присоединения к диену.



Условия, способствующие аддитивной димеризации таковы: соль закиси железа, перекись водорода и диен добавляют одновременно в эквивалентных количествах к большому избытку субстрата в воде при  $0 \div -5^\circ$  и определенном рН среды.

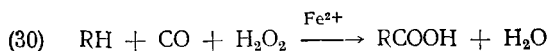
В качестве субстратов применяли карбоновые кислоты, спирты, кетоны, сложные эфиры, ацетальдегид, пропионитрил и циклогексиламин. В качестве ненасыщенного компонента применяли главным образом бутадиев, а также хлоропрен, изопрен, циклопентадиен, акрилонитрил и малеиновую кислоту. Выход аддитивных димеров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

Взят патент на получение дихлорпроизводных конъюгированных диенов, получающихся по реакции аддитивной димеризации<sup>18</sup>. Так, бутадиев реагирует с радикалами, получающимися в системе  $H_2O_2 - FeCl_2$  в растворе ацетона, давая продукт  $(ClC_4H_6)_2$ . Разработан<sup>19</sup> новый способ присоединения двух азидных групп к олефинам с помощью реактива Фентона:



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

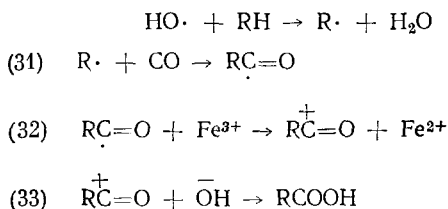
Интересен новый синтез<sup>20</sup> замещенных карбоновых кислот пропусканием окиси углерода в систему  $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$  — субстрат по схеме:



Образование кислот сопровождается димеризацией радикалов  $\text{R}\cdot$  в соединения  $\text{RR}$ . Так, при применении в качестве субстрата *трет.*-бутилового спирта авторы получили 0,23 г-мол/моль  $\text{H}_2\text{O}_2$  продукта карбоксилирования ( $\beta$ -оксиизовалерьяновой кислоты) и 0,33 г-мол/моль  $\text{H}_2\text{O}_2$  продукта дегидродимеризации ( $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетрамилтетрамилэтиленгликоля).

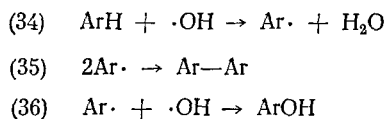
Карбоксилирование происходит при комнатной температуре при одновременном введении перекиси водорода, сульфата закиси железа и окиси углерода в энергично перемешиваемую смесь, содержащую избыток органического реагента.

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:

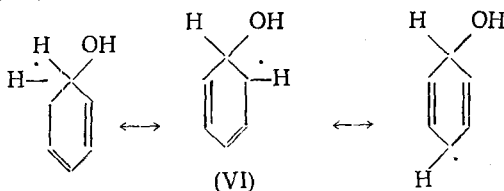


При добавлении в реакционную среду  $\text{NaF}$ , связывающего  $\text{Fe}^{3+}$  в твердый комплекс, выход продуктов карбоксилирования заметно снижался.

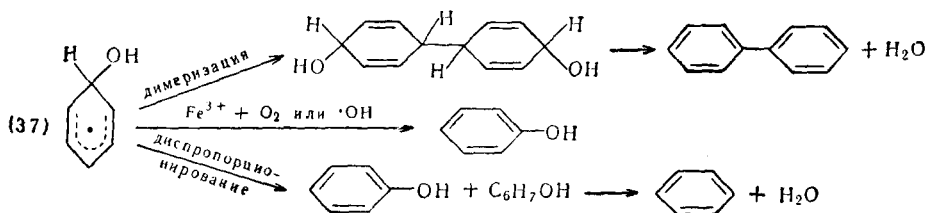
Ароматические соединения окисляются реактивом Фентона по цепному механизму<sup>21-23</sup>. При этом происходит гидроксилирование, а в случае бензола и толуола также и дегидродимеризация ароматических соединений. Общий выход продуктов реакции (по  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) всегда очень низок (менее 5%). Мерц и Уотерс<sup>21</sup> предполагали, что при окислении ароматических соединений протекают следующие реакции:



Недавно детально исследовано<sup>24</sup> окисление бензола и толуола реактивом Фентона. При окислении бензола получен фенол и дифенил. Образование радикалов  $C_6H_5\cdot$  исключается, ввиду отсутствия изотопного эффекта при аналогичном окислении дейтеробензола. Авторы предлагают механизм реакции, при котором первоначально радикал  $HO\cdot$  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), дибензил (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 Высоцкая<sup>25</sup> изучили механизм гидроксирования фенола реактивом 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 гидроксировании.

К такому же мнению пришли Гамильтон и Фридман<sup>26</sup>, изучавшие гидроксирование анизолу реактивом Фентона. Авторы полагают, что гидроксирование протекает по типу электрофильного замещения.

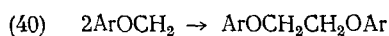
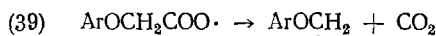
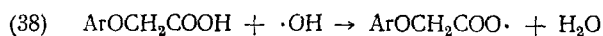
Съё и Нофр<sup>27</sup> исследовали механизм гидроксирования бензойной кислоты и *N*-ациланилина перекисью водорода в присутствии ионов переходных металлов в их низшем валентном состоянии в водном растворе. Активность металлов убывает в порядке  $Fe^{2+} > Co^{2+} > Cu^{+} > Mn^{2+}$ . Добавление аскорбиновой кислоты увеличивает активность систем и изменяет порядок реакционной способности ионов:  $Cu^{+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+}$ . Комплексообразователи (например, этилендиаминтетрауксусная кислота) активируют или ингибируют реакцию в зависимости от их природы и иона металла. При гидроксировании бензойной кислоты получены *o*- и *p*-оксибензойные кислоты. Гидроксирование сопровождается частичным декарбоксилированием. Карбоксильная груп-



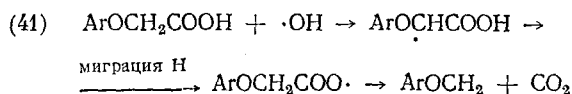
па ориентирует вступающую ОН-группу в отношении  $o:m:p=9:6:5$ . Для N-ациланилина это отношение равно 11:5:4. Авторы принимают, свободнорадикальный механизм гидроксилирования и приводят аналогию изученных реакций с биохимическим гидроксилированием в организме. Изучено действие модифицированного реактива Фентона на пуриновые<sup>28</sup> и пиримидиновые<sup>29</sup> основания для моделирования косвенного действия ионизирующих излучений на основные биохимические молекулы в водных средах. Для усиления каталитического действия иона железа он был хелатизирован пирофосфатом натрия, что позволило применить реактив Фентона при pH 7. Пуриновые основания реагировали на 0,5—1%. Гидроксилирование пиримидиновых оснований происходило с выходом приблизительно 1÷6,5%.

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

Феноксикусусная кислота и ее галоидзамещенные аналоги легко окисляются реактивом Фентона с образованием  $CO_2$ , муравьиного альдегида, фенола и 1,2-дифенилоксиэтана<sup>31</sup>, образование последних является неожиданным и объясняется следующей схемой:

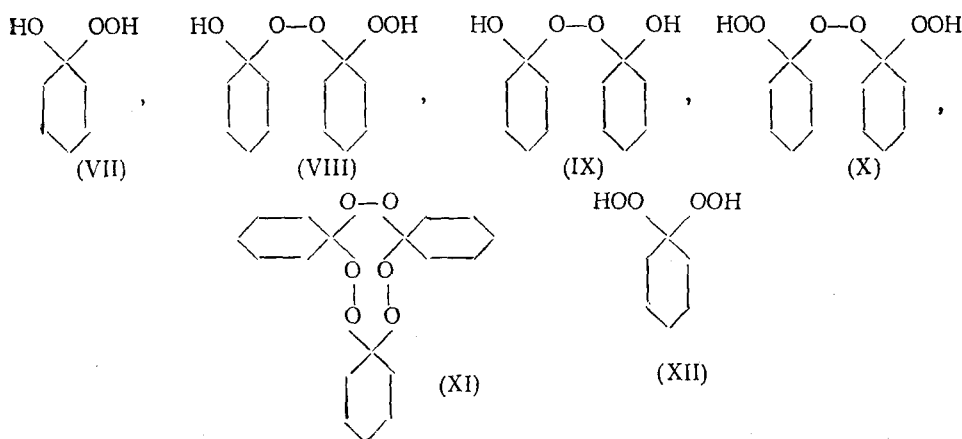


Авторы считают вероятным также следующий механизм:

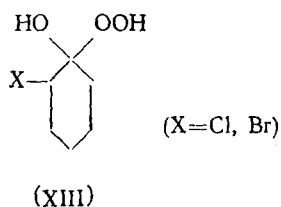


## 2. Системы, содержащие алициклические гидроперекиси и соли металлов

Продукт реакции циклогексанона с перекисью водорода представляет собой смесь нескольких перекисей (VII) — (XII), строение которых хорошо изучено<sup>32–36</sup>:

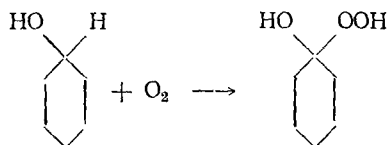


В зависимости от способа получения преобладает та или иная структура. Все дальнейшие превращения перекисей циклогексанона удобно рассматривать как реакции структуры (VII) (1-оксициклогексилгидроперекиси). Последняя не была выделена в чистом виде, но ее  $\alpha$ -галонидзамещенные аналоги получены Карашем<sup>36</sup> из  $\alpha$ -галонидциклогексанона и перекиси водорода:

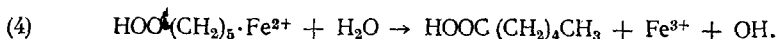
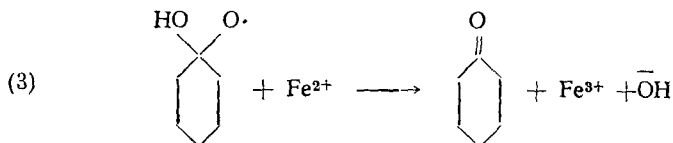
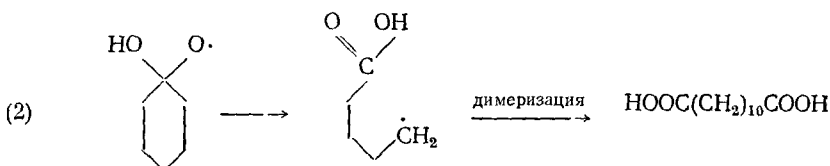
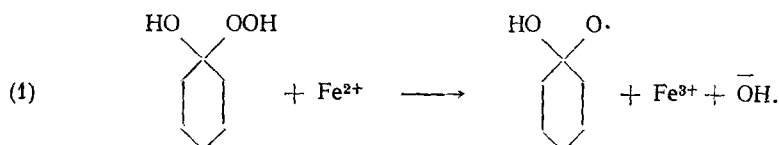


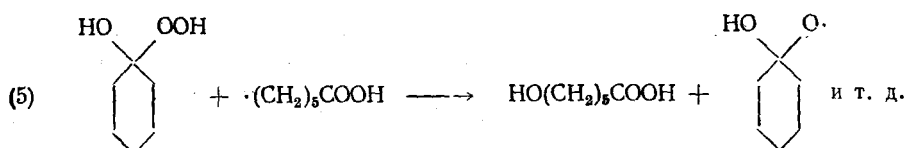
Перекиси (XIII) представляют собой индивидуальные твердые вещества и не образуют димерных перекисей типа (VIII) — (XII)<sup>36</sup>.

Оксициклогексилгидроперекиси могут быть получены автоокислением циклогексанола<sup>37</sup>:

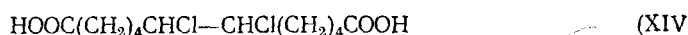


При обработке перекисей циклогексанона эквимольным количеством сульфата закиси железа получают с хорошим выходом 1,10-декандикарбоновую кислоту, наряду с капроновой,  $\omega$ -оксикапроновой, полимерными кислотами и циклогексаноном<sup>37-41</sup>. Низкая температура ( $-10 \div 0^\circ$ ) способствует образованию декандикарбоновой кислоты. Отмечено, что из «жидких» перекисей циклогексанона выходы декандикарбоновой кислоты значительно выше (до 55%)<sup>41</sup>. Реакции в этой системе протекают по свободнорадикальному механизму:

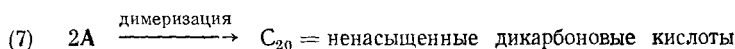
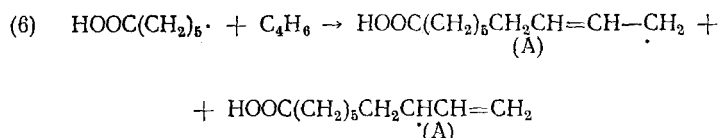




При обработке 1-окиси-2-хлорциклогексилгидроперекиси сульфатом закиси железа получена дихлордекандикарбоновая-1,10 кислота, положение галоида в которой не установлено. На основании более поздних работ<sup>14</sup>, можно предположить, что эта кислота представляет собой смесь изомеров с преобладанием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



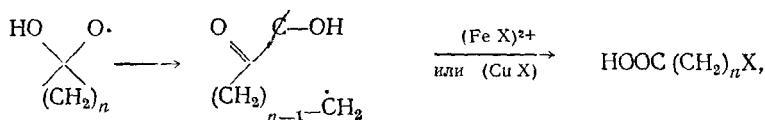
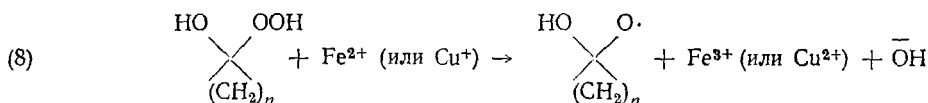
При введении бутадиена в систему перекись циклогексанона —  $\text{Fe}^{2+}$  получены<sup>40</sup>  $\text{C}_{20}$ -ненасыщенные дикарбоновые кислоты с выходом 65—75%:



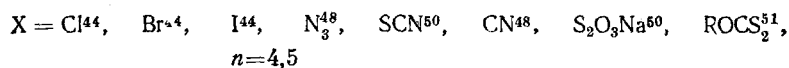
Если проводить реакцию в спирте, то получают соответствующие сложные эфиры. Аналогичные продукты только с более низким выходом получают исходя из циклопентанона.

Недавно разработан<sup>14, 42-49</sup> ряд интересных синтезов на основе окислительно-восстановительных реакций перекисей циклогексанона и других алициклических перекисей.

При обработке 1-оксиклоалкилгидроперекисей водными растворами эквимольных количеств солей закиси 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  $\omega$ -замещенные алкановые кислоты<sup>43-48, 50, 51</sup>:

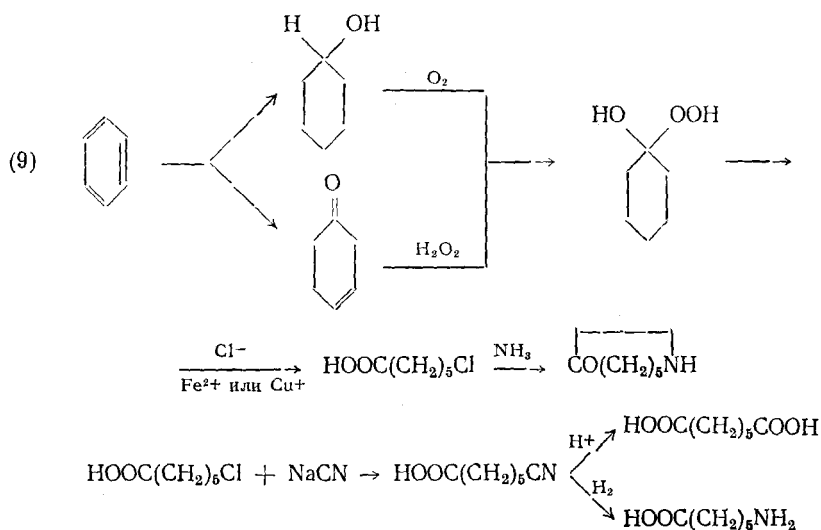


где



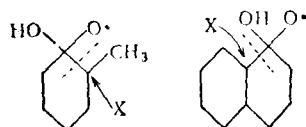
$\omega$ -Замещенные кислоты являются единственными продуктами этой реакции; побочно образующийся циклоалканон представляет собой исходное вещество и возвращается в цикл. Так, из перекиси циклогексана получается  $\epsilon$ -хлоркапроновая кислота с выходом более 90% (по кетону), легко выделяемая в достаточно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

На основе этой реакции предложена схема получения основного сырья для полиамидных смол, исходя из бензола <sup>42</sup>:

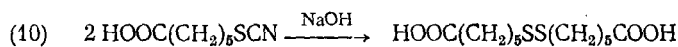


Аналогичные синтезы осуществлены также с перекисями алкилзамещенных циклических кетонов и окси-гидроперекисью декалина <sup>47</sup>. Так, при разложении 2-метил-1-оксикиклогексилгидроперекиси солями закиси меди или железа в присутствии галогениданионов главным продуктом реакции является  $\epsilon$ -галогенэнантовая кислота, при разложении 1-оксигидроперекиси декалина —  $\gamma$ -(2-галоидциклогексил)-масляная кислота.

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



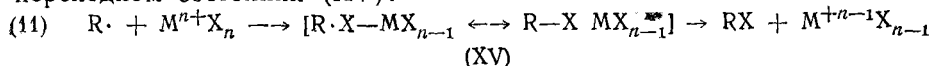
При обработке щелочью  $\epsilon$ -тиоцианзамещенной капроновой кислоты (полученной по схеме 8) образуется с высоким выходом  $\epsilon, \epsilon'$ -дитиодикапроновая кислота <sup>50</sup>:



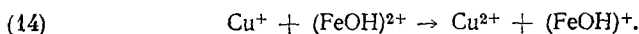
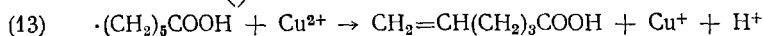
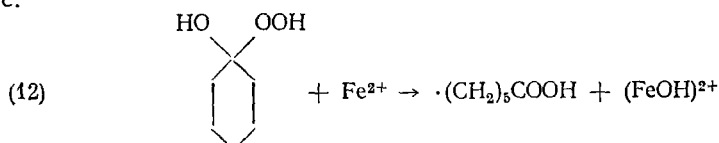
$\epsilon, \epsilon'$ -Дитиодикапроновую кислоту можно получить исходя из  $\epsilon$ -замещенных капроновых кислот  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{X}$ , где  $\text{X} = \text{S}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$  <sup>50, 51</sup>. Аналогичным путем можно получать  $\delta, \delta'$ -дитиодивалерьяновую кислоту, исходя из перекиси циклопентанона <sup>50, 51</sup>.

Некоторые авторы<sup>14, 49</sup> рассматривают реакции окисления свободных радикалов солями металлов (главным образом галогенидами оксидов 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 циклогексанола 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  $H_2O_2$ )<sup>14, 49</sup> 5-гексеновая кислота образуется по схеме:



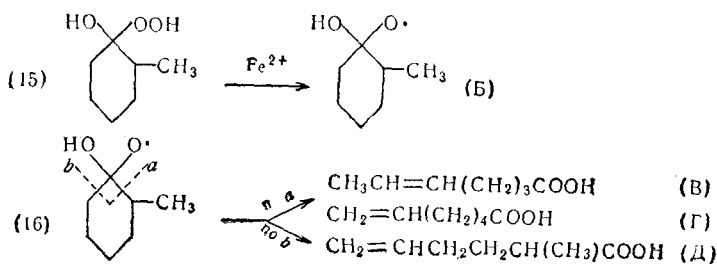
Авторы считают, что при этой реакции не образуется классический промежуточный карбониевый ион, поскольку при ее проведении в водной или спиртовой среде получается лишь очень небольшое количество замещенных гексановых кислот.

Оптимального выхода 5-гексеновой кислоты невозможно достичь, если работать с каталитическими 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.

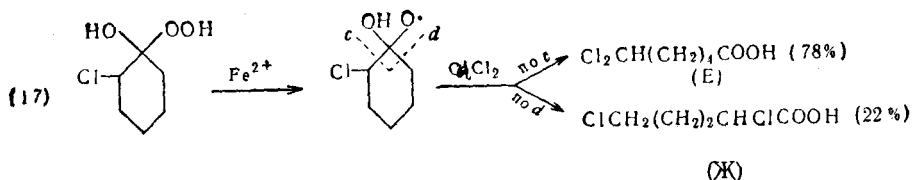
При реакции в подкисленном водном метаноле получают метил-5-гексеноат, наряду с капроновой кислотой, которая образуется в результате отрыва водорода от растворителя.

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



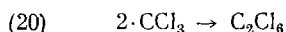
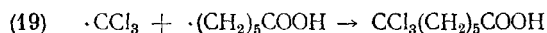
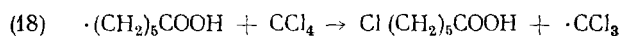
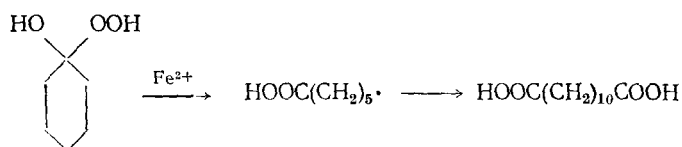
Показано, что кислота (Д) присутствует в количестве 5 мол.%, и, следовательно, разрыв связи С—С при изомеризации радикала (Б) происходит почти нацело со стороны метильной группы. Кислоты (В) и (Г) присутствуют в смеси в количествах приблизительно 60 и 40%.

При обработке оксигидроперекиси 2-хлорциклогексана сульфатами  $\text{Fe}^{2+}$ — $\text{Cu}^{2+}$  получены с низким выходом (~10%) хлоргексеновые кислоты. Эта же гидроперекись взаимодействует с  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{CuCl}_2$  с образованием дихлоркапроновых кислот (выход 37% в расчете на кетон):



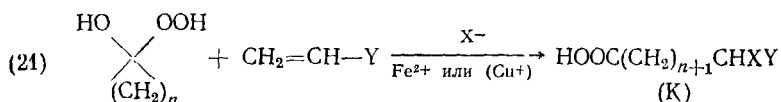
Соотношение изомеров (Е) и (Ж) показывает, что разрыв С—С связи происходит предпочтительнее со стороны заместителя Cl приблизительно в 4 раза, чем с незамещенной стороны.

Алифатические кислоты и сложные эфиры получены при разложении перекиси циклогексана солями закиси железа в присутствии различных галогенсодержащих соединений и меркаптанов<sup>52</sup>. Продукты реакции получались в результате рекомбинации и переноса радикалов, образующихся в системе:



Так, в четыреххлористом углеводе получают ε-хлоркапроновую, декандикарбоновую и ω-трихлорэнантовую кислоты с выходами соответственно 17, 30 и 6%, в метилмеркаптани — капроновая и декандикарбоновая кислоты и метил-5-карбоксипентилсульфид ( $\text{CH}_3\text{S}(\text{CH}_2)_5\cdot\text{COOH}$ ) (26, 21 и 12%).

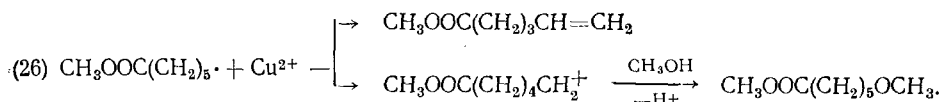
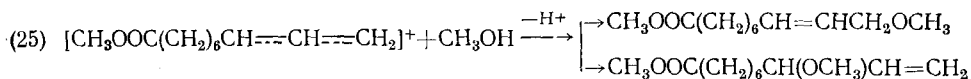
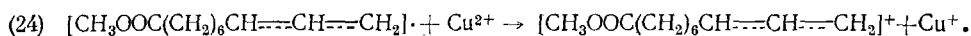
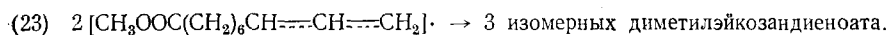
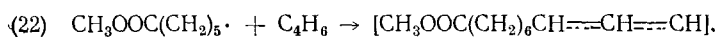
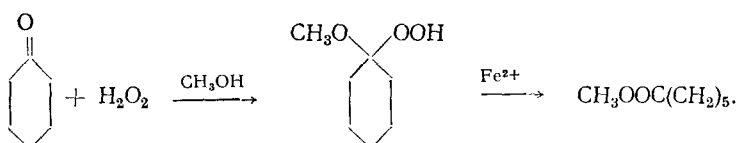
Осуществлена реакция<sup>53, 54</sup> присоединения акрилонитрила (или акрилатов) и галогидов к карбоксилалкилрадикалам по схеме:



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

Параллельно образуются  $\omega$ -галогидзамещенные алкановые кислоты. При омылении и гидрировании соединений (К) получают соответствующие дикарбоновые кислоты с выходом 20—30 мол. % (в расчете на исходный кетон).

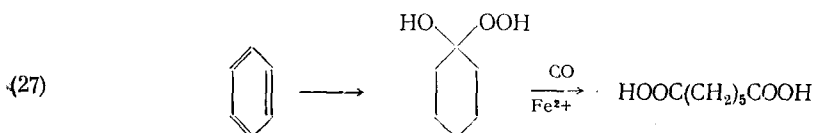
Коши и Раств<sup>55</sup> исследовали конкурирующие реакции, протекающие при взаимодействии перекиси циклогексанона в метаноле с бутадиеном (а также с хлоропреном, стиролом и акрилонитрилом) в присутствии сульфатов  $\text{Fe}^{2+}$  —  $\text{Cu}^{2+}$ . В этих условиях 5-(метоксикарбонил)-пентилрадикал присоединяет бутадиен, и вторично образующийся радикал окисляется солью окиси меди, давая с хорошим выходом метилметоксидецеаноаты. 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:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2 > \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2 > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2 > \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN} > \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl} > \text{CH}_2=\text{CHBr} > \text{CH}_2=\text{CCl}_2$ .

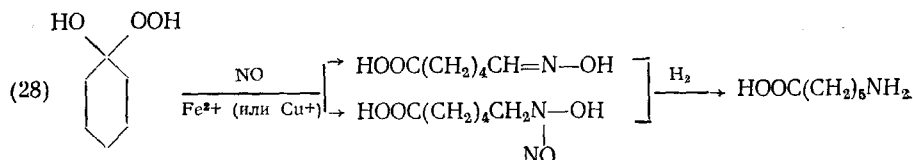
Осуществлено также присоединение окиси углерода к карбоксиалкилрадикалам, полученным из перекиси циклогексанона<sup>56,57</sup>.

Реакция дает лучшие результаты при давлении выше 10 ат. Она может быть использована для получения  $\alpha$ ,  $\omega$ -дикарбоновых кислот, в частности пимелиновой кислоты, исходя из бензола:

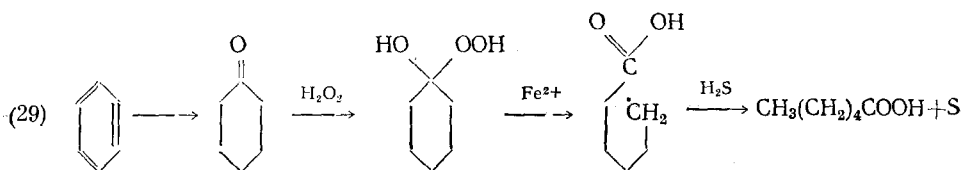


Распад гидроперекисей в присутствии сернистого ангидрида идет аналогично реакции с окисью углерода и приводит к образованию сульфокислот<sup>57</sup>. Однако высокая активность сернистого ангидрида по сравнению с окисью углерода вынуждает работать с неконцентрированными растворами, чтобы избежать восстановления перекиси в циклогексанон.

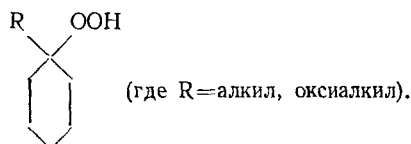
Присоединяя окись азота к карбоксиалкилрадикалам и гидрируя образующиеся азотистые соединения можно получать аминокислоты<sup>58-60</sup>:



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 углерода<sup>61</sup>. Этим способом можно, исходя из бензола, получать капроновую кислоту<sup>42</sup>:



При автоокислении алициклических углеводородов и простых эфиров<sup>62, 63</sup> получают гидроперекиси типа

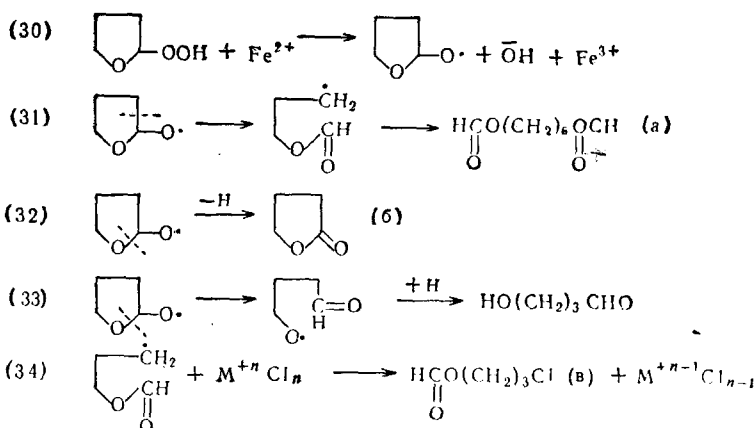


При взаимодействии метилциклопентил- и метилциклогексилгидроперекисей с  $\text{FeSO}_4$  получены<sup>64</sup> с выходами 40—55% додекандион-2,11 и тетрадекандион-2,13, соответственно. При введении 1,3-диенов в такие системы получены<sup>65</sup> ненасыщенные дикетоны с длинной цепью углеродных атомов общей формулы  $\text{RMMR}$ , где R=кетоалкильная группа, M=бутадиен, изопрен. Выход ненасыщенных дикетонов достигает 70%.

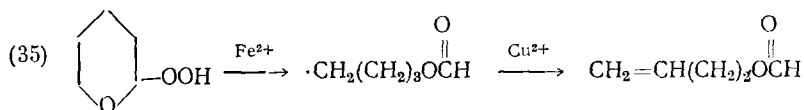
Вводя в систему, состоящую из циклической гидроперекиси и ионов  $\text{Fe}^{2+}$  (или  $\text{Cu}^+$ ), галогенид-лиганды, Миниши и Бельведере<sup>66</sup> разработали эффективные синтезы  $\omega$ -галогензамещенных кетонов и сложных эфиров кислот. Так, исходя из гидроперекисей метилциклопентана и метилциклогексана получены соответственно 6-хлоргексанон-2 и 7-хлоргептанон-2 с выходами ~50%. При взаимодействии метилциклогексилгидроперекиси с сульфатами  $\text{Fe}^{2+}$ — $\text{Cu}^{2+}$  образуется с выходом до 90% гептен-6-он-2<sup>14</sup>. 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  $\text{FeSO}_4$  получены<sup>67</sup> диформиат гександиола-1,6 [см. ниже (а), выход 13,8%],  $\gamma$ -бутиролактон [(б), выход 31,4%] и следы 4-оксипутанала: В присутствии галогенидов металлов димеризация радикалов с образованием (а) не проходит и образуется  $\gamma$ -хлорпропиловый эфир муравьиной кислоты [(в), выход 42%]. Образование продуктов реакции объясняется схемой:



При взаимодействии гидроперекиси тетрагидропирана с сульфатом закиси железа получен с хорошим выходом диформиат октандиола-1,8<sup>68</sup>. В присутствии сульфатов  $\text{Fe}^{2+}$ — $\text{Cu}^{2+}$  эта циклическая гидроперекись дает с выходом 20% формиат бутен-3-ола<sup>14</sup>:



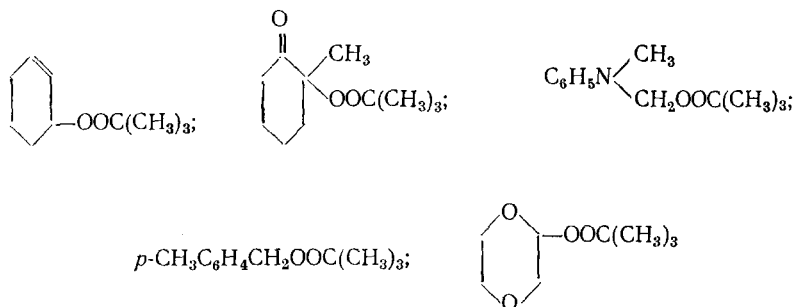
При введении в эту систему  $\text{CuCl}_2$  получают с выходом 36% 4-хлор-1-бутилформиат<sup>69</sup>.

При восстановительном распаде гидроперекиси 2,5-диметилтетрагидрофурана<sup>70, 71</sup> образуются диацетат октандиола-2,7 (46%) и втор.-бутилацетат (32%); если проводить эту реакцию в присутствии  $\text{CCl}_4$ , то втор.-бутилацетат не образуется, и получается 4-хлор-2-бутилацетат (19%).

### 3. Системы, содержащие ациклические перекиси и соли металлов

Добавка каталитических количеств солей закиси меди и некоторых других переходных металлов глубоко изменяют течение реакций между органическими перекисями и некоторыми органическими соединениями в растворе<sup>72, 73</sup>. В одних случаях эти добавки тормозят или ингибируют реакции, в других—наоборот, вызывают быстрый распад перекисей<sup>75</sup> и катализируют взаимодействие перекисей с растворителями с образованием продуктов, необычных для типичных свободно-

радикальных реакций<sup>73, 74</sup>. Эти исследования привели к разработке некоторых новых эффективных методов синтеза. Так, разработан<sup>74</sup> 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, диметиланилин, ксилол, диоксан. При этом получают соединения:

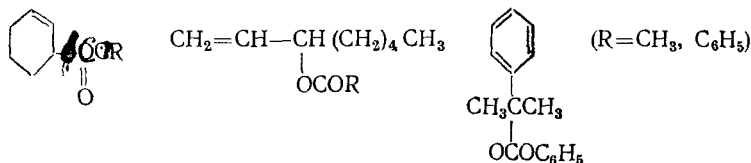


На перекисную группу замещается наиболее подвижный водород. Предложен механизм реакции, предусматривающий образование промежуточных комплексов свободных радикалов с молекулами гидроперекиси:

- (1)  $\text{ROOH} + \text{M}^+ \rightarrow \text{RO} \cdot + \text{M}^{2+} + \bar{\text{O}}\text{H}^- \quad (\text{M}=\text{Cu}, \text{Mn}, \text{Co})$
- (2)  $\text{RO} \cdot + \text{R}'\text{H} \rightarrow \text{ROH} + \text{R}' \cdot$
- (3)  $\text{R}' \cdot + \text{ROOH} \rightarrow \text{R}'\text{HOOR} \quad (\text{комплекс})$
- (4)  $\text{ROOH} + \text{M}^{2+} \rightarrow \text{ROO} \cdot + \text{M}^+ + \text{H}^+$
- (5)  $\text{ROO} \cdot + \text{R}'\text{H} \rightarrow \text{R}'\text{HOOR} \quad (\text{комплекс})$
- (6)  $\text{R}'\text{HOOR} + \text{окислитель} \rightarrow \text{R}'\text{OOR} + (\text{окислитель} + e) + \text{H}^+$

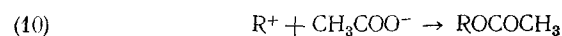
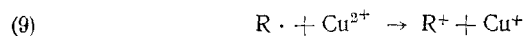
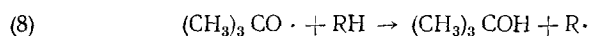
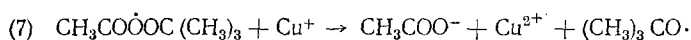
Окислителем может быть как  $\text{M}^{2+}$ , так и гидроперекись. Образование свободных карбониевых ионов по реакции  $\text{R}^+ + \text{окислитель} \rightarrow \text{R}'^+ + (\text{окислитель} + e)$  исключается поскольку при использовании в качестве среды уксусной кислоты ацетаты практически не образуются, 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<sup>73, 76</sup>. 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  $\alpha$ -положение к двойной связи.

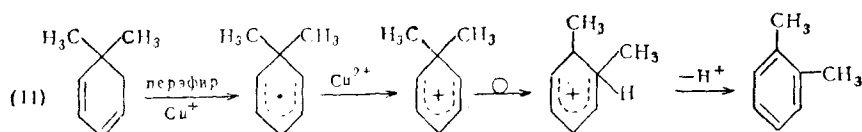
В более поздних работах <sup>77-79</sup> для разделения и идентификации продуктов реакции применена газо-жидкостная хроматография и показано, что при взаимодействии *трет.*-бутилнадэфиров с алкенами-1 под влиянием каталитических количеств солей меди образуются не только 3-ацилоксиалкены-1, но и изомерные 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 <sup>77, 78</sup> и Уоллингом <sup>79</sup>, сводится к следующей многостадийной схеме:



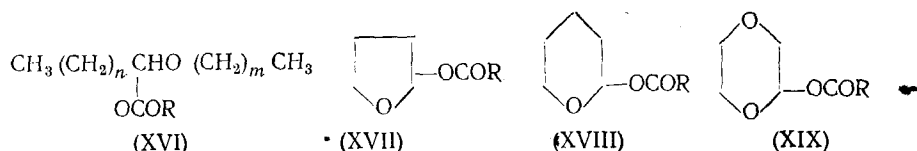
Процесс представляет собой цепную реакцию, которая поддерживается посредством закисного и окисного состояний меди.

Интересную перегруппировку с 1,2-перемещением алкильных групп наблюдали Уоллинг и Лэвитас <sup>79</sup> при взаимодействии *трет.*-бутилнад-ацетата и 6,6-диметилциклогексадиена-1,3 в присутствии солей меди.

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

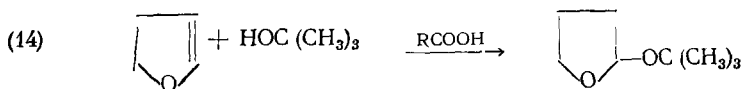
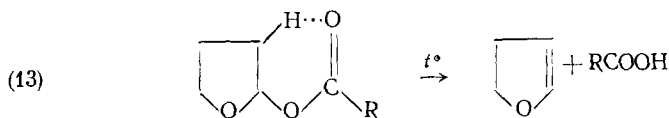
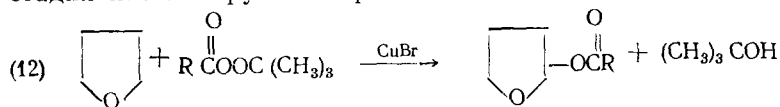


Алифатические, ароматические и циклические эфиры гладко реагируют с *трет.*-бутилнадэфирами при 67—90° в присутствии CuCl или CuBr <sup>76, 80-88</sup>. Первичными продуктами реакции являются ацилокси-производные эфиров (например XVI—XIX), которые неустойчивы в условиях эксперимента и частично распадаются на соответствующие карбоновые кислоты и ненасыщенные эфиры <sup>82</sup>:



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

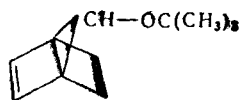
Эта стадия катализируется карбоновой кислотой:



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<sup>83, 89, 90</sup> при взаимодействии тиоэфиров с *трет.*-бутилнадэфирами.

Своеобразное замещение происходит<sup>91, 92</sup> при взаимодействии *трет.*-бутилнадэфиров с норборнадиеном под влиянием каталитических количеств CuBr. При этом с выходом 26% получен 7-*трет.*-бутоксинорборнадиен:



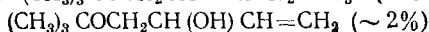
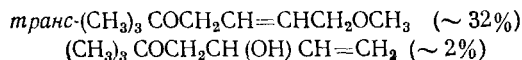
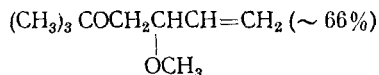
Механизм каталитического действия солей меди в реакциях органических перекисей подробно рассмотрен в работах Коши<sup>14, 77, 78, 93-95</sup> и Уоллинга<sup>79</sup>.

Характер продуктов реакций перекисных соединений в присутствии больших количеств солей меди в значительной степени зависит от природы аниона. Например, CuCl<sub>2</sub> и CuBr<sub>2</sub> окисляют алкильные радикалы в соответствующие алкилгалогениды, тогда как CuSO<sub>4</sub> в аналогичных условиях приводит к образованию ненасыщенных соединений и продуктов сольволиза. Первичные алкильные радикалы дают в присутствии CuSO<sub>4</sub>, 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 FeSO<sub>4</sub> образуются *трет.*-бутоксирадикалы, которые легко присоединяются к бутадиену, и полученные *трет.*-бутоксипутиленрадикалы димеризуются<sup>96</sup>.

Если эту реакцию проводят в присутствии сульфатов Fe<sup>2+</sup>—Cu<sup>2+</sup> в водном метаноле<sup>14, 94</sup>, то с хорошим выходом (55—60%) получают мети-

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

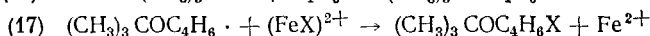
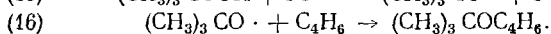
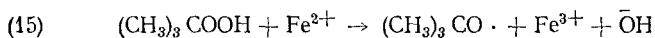


Механизм подобных реакций уже рассмотрен в гл. 2.

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

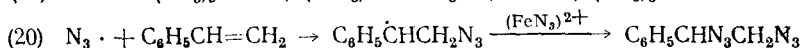
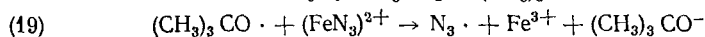
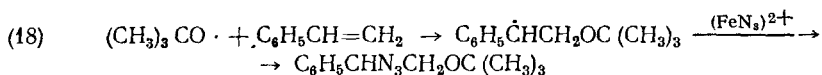
Например, при взаимодействии *трет.*-бутилгидроперекиси (0,63 г·мол) с бутадиеном (0,30 г·мол) и  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,55 г·мол),  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0,32 г·мол),  $\text{LiCl}$  (0,56 г·мол) при температуре  $-10 \div -15^\circ$  получают с выходом 98% (по диену) и 47% (по перекиси) смесь 1-хлор-4-*трет.*-бутоксипутиена-2 и 3-хлор-4-*трет.*-бутоксипутиена-1<sup>97</sup>.

Исследование реакций *трет.*-бутоксипутиенрадикала, 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 олефина<sup>19</sup>. С бутадиеном реакция идет по схеме:

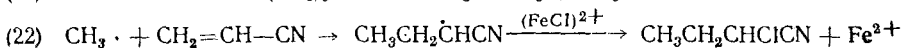
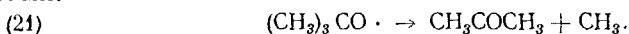


Циклопентадиен ведет себя аналогично бутадиену. Стирол в тех же условиях в присутствии ионов хлора образует *трет.*-бутиловый эфир 1-хлор-1-фенилэтилового спирта, а в присутствии азидата натрия — смесь  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHN}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{CH}_3)_3$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHN}_3\text{CH}_2\text{N}_3$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

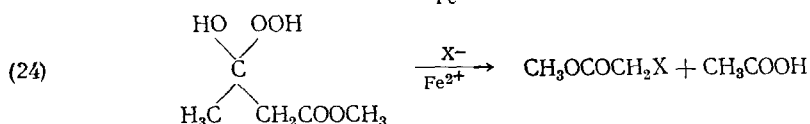
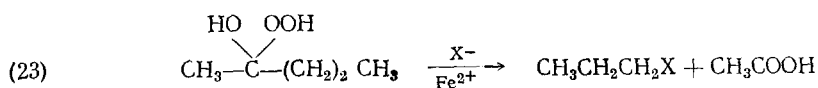
По-видимому, в присутствии азидата натрия параллельно идут два процесса:



Снижение реакционной способности *трет.*-бутоксипутиенрадикала 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  $\alpha$ -хлорбутиронитрил. Этот факт объясняется тем, что сильно электрофильный *трет.*-бутоксипутиенрадикал не может реагировать с этиленовой связью акрилонитрила, имеющей электрон-дефицитный характер, и поэтому распадается с образованием метильного радикала, обладающего нуклеофильными свойствами:

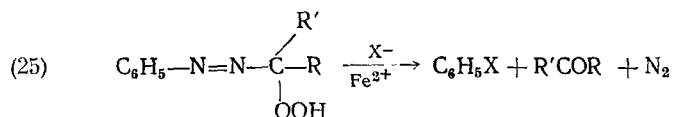


При разложении перекисей ациклических кетонов солями закиси железа или меди в присутствии ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{N}_3^-$  получают соответственно замещенные алкилы<sup>56</sup>:

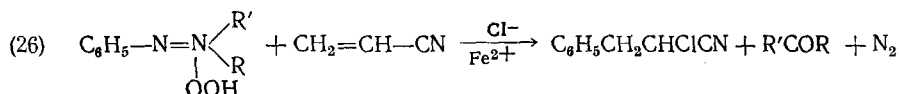


При взаимодействии перекисей ациклических дикетонов и кетоэфиров с сульфатом закиси железа в присутствии бутадиена получают дикетоны и сложные эфиры дикарбоновых кислот с длинной цепью углеродных атомов<sup>98, 99</sup>.

Взаимодействие гидроперекисей фенилгидразонов кетонов с солями закиси железа или меди в присутствии анионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{N}_3^-$  протекает по типу реакции Зандмейера<sup>100</sup> с образованием соответственно замещенных арилов:



При реакции таких гидроперекисей с акрилонитрилом или акрилатами в аналогичных условиях (реакция Мейервейна)<sup>101</sup> образуются с хорошими выходами  $\alpha$ -замещенные  $\beta$ -фенилпропионитрилы (или соответственно эфиры  $\alpha$ -замещенных  $\beta$ -фенилпропионовых кислот):



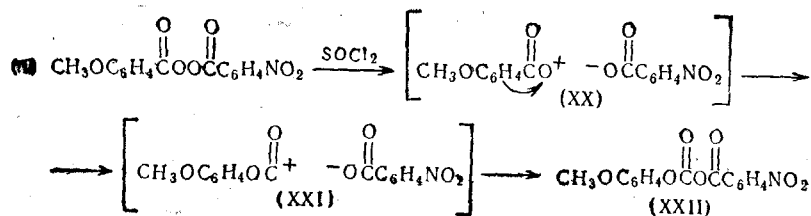
#### 4. Ионные реакции перекисей под влиянием кислот Льюиса

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

Ионные реакции перекисей катализируются полярными растворителями<sup>102, 103</sup>, сильными кислотами<sup>102-107</sup> и кислотами Льюиса ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$  и др.)<sup>104, 106, 108-114</sup>.

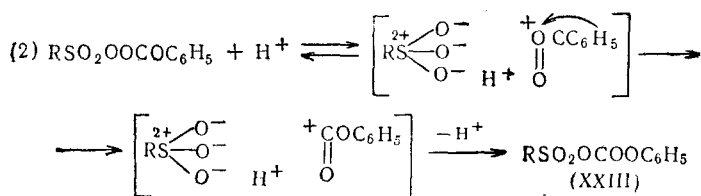
Чаще всего гетеролитическое разложение перекисей приводит к внутримолекулярной перегруппировке<sup>102-105, 110, 113</sup> и, вследствие этого, к потере способности инициировать радикальную полимеризацию<sup>102, 103</sup>.

Так, например, перекись *p*-метоксибензоил-*p'*-нитробензоила в бензоле 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)<sup>102</sup>:



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

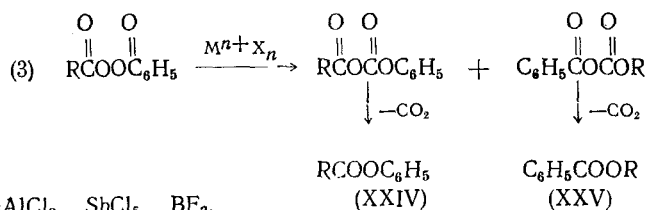
Алкансульфонильные перекиси распадаются<sup>111</sup> в органических растворителях (независимо от их полярности) по ионному механизму с образованием смешанных ангидридов (XXIII). Эта реакция катализируется алкансульфокислотой, которая образуется в результате первоначального гомолитического распада перекиси<sup>104, 105</sup>:



где R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

Если связать образующуюся сульфокислоту (например, сухим порошкообразным поташом<sup>104, 105</sup>), то перекиси распадаются преимущественно по радикальному механизму; с другой стороны, добавка сульфокислоты или апротонных кислот (AlCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>, SbCl<sub>5</sub>) 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<sup>102, 108, 109, 115, 116</sup> под влиянием AlCl<sub>3</sub> и SbCl<sub>5</sub>, несимметрично замещенные аналоги перекиси бензоила и другие несимметричные ацильные перекиси под влиянием BF<sub>3</sub><sup>113</sup>. Образующиеся в результате гетеролитической перегруппировки ацилфенилкарбонаты нестабильны, и в присутствии апротонных кислот распадаются на соответствующие сложные эфиры (выход 70—95%) и CO<sub>2</sub>:



где M<sup>n+</sup> X<sub>n</sub> = AlCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>5</sub>, BF<sub>3</sub>.

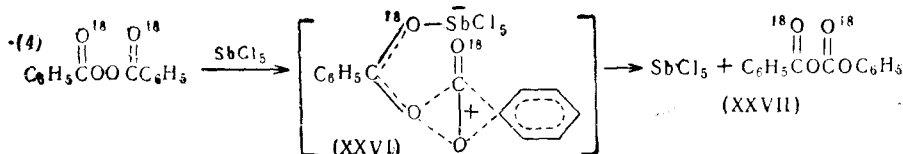
R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *p*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,

*p*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *o*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *o*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>, ClCH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> и др.

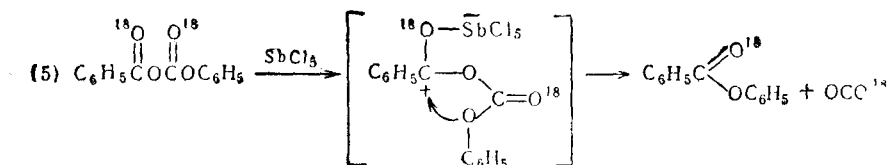
В зависимости от R преобладает XXIV или XXV. Так, при R = *p*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> образуется 100% XXIV, а при R = *p*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> 100% XXV.

Дэнни и сотрудники исследовали гетеролитические перегруппировки перекиси бензоила под влиянием SbCl<sub>5</sub><sup>115, 116</sup> и некоторых других перекисей<sup>117, 118</sup> с помощью метки O<sup>18</sup> по карбонильной группе. При этом в образующемся сложном эфире (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; XXIV—XXV) метка остается в карбониле, а фенольный кислород не содержит избытка O<sup>18</sup>.

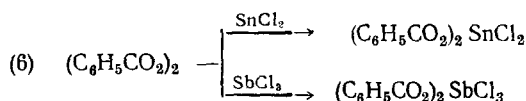
На основании этих данных авторы приходят к выводу, что при гетеролизе перекиси не образуются свободные карбониевые катионы, и перегруппировка проходит в переходном комплексе типа (XXVI):



Образующийся смешанный карбонат (XXVII) под влиянием  $\text{SbCl}_5$  быстро распадается по (5):

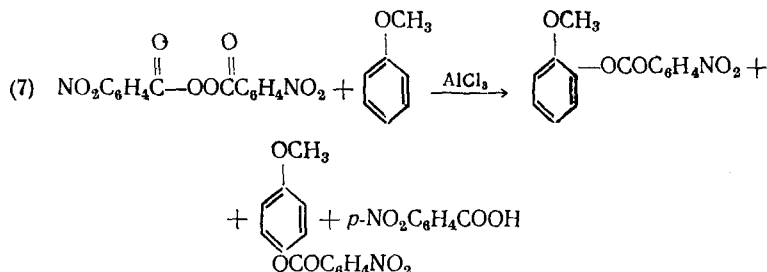


Перекись бензоила количественно реагирует с  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{SbCl}_3$  при комнатной температуре по (6)<sup>119</sup>:



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  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sb}^{3+}$  переходят соответственно в  $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{Sb}^{5+}$ .

Недавно Эдвард и сотрудники<sup>114</sup> показали, что перекись *p,p'*-динитробензоила способна под влиянием  $\text{AlCl}_3$ , взятом в количестве, эквивалентном перекиси, реагировать с сильно нуклеофильными растворителями (анизол, мезитилен, 1,3-диметоксибензол) при  $0-25^\circ$  по типу реакции Фриделя—Крафта, 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-

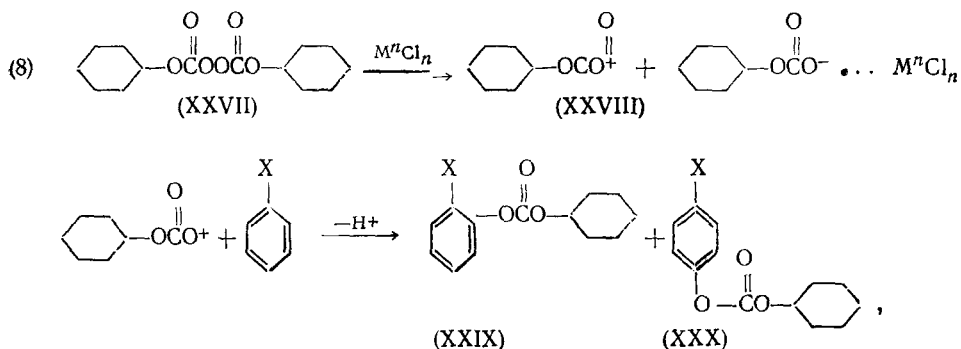


довано взаимодействие дициклогексилпероксидкарбоната (XXVII) с ароматическими соединениями под влиянием  $\text{FeCl}_3$ <sup>112</sup>,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SbCl}_3$  и  $\text{AlCl}_3$ .

В отсутствие апротонных кислот надкарбонат гомолитически распадается в толуоле при 50—65° в  $\text{CO}_2$  и циклогексилоксирадикалы, которые частично диспропорционируют в «клетке» растворителя, частично взаимодействуют с толуолом, и образующиеся бензильные радикалы димеризуются в дибензил<sup>120</sup>.

Каталитические количества апротонных кислот ( $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{FeCl}_3$ ) не оказывают влияния на распад надкарбоната, так как выводятся из сферы реакции в виде твердого комплекса<sup>120</sup>.

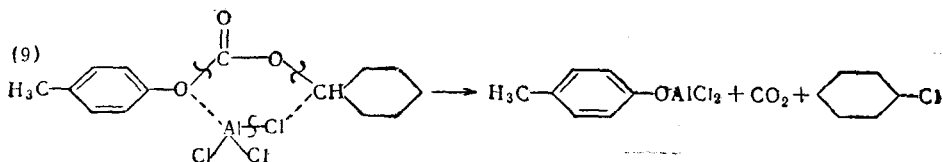
При введении в реакционную среду апротонных кислот в количестве 10—50 мол.%, гомолитическая реакция с растворителями подавляется, и надкарбонат вступает с ароматическими соединениями в реакцию Фриделя—Крафтса с образованием соответствующих смешанных карбонатов (XXIX, XXX):

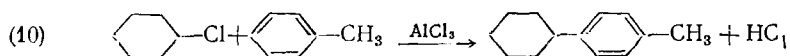


где  $\text{X}=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{Cl}$ .

Циклогексилоксикарбокситион (XXVIII) достаточно реакционно-способен и не требует активации ароматического кольца электронодонорными заместителями: с бензолом под влиянием  $\text{FeCl}_3$  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  $\text{AlCl}_3$ , способны разлагать смешанные карбонаты. При распаде надкарбоната в толуоле в присутствии  $\text{AlCl}_3$  (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<sup>112, 114</sup>. 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, ЖОХ, **31**, 3440 (1961).
7. Г. А. Разуваев, Л. С. Богуславская, ЖОХ, **32**, 2320 (1962).
8. Л. С. Богуславский, Г. А. Разуваев, ЖОХ, **33**, 2021 (1963).
9. Г. А. Разуваев, Л. С. Богуславская, Bul. inst. politehnic Jasi, VIII (XII), № 3—4, 141 (1962); Труды по химии и хим. технологии (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. 2832809 (1958); C. A., **53**, 1142e (1958).
19. F. Minisci, R. Galli, Tetrahedron Letters, **1962**, 533.
20. D. D. Coffman, R. Cramer, W. E. Moehel, 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 Joshikawa, 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. Высокая, ЖОХ, **32**, 2273 (1962).
26. J. A. Hamilton, J. R. Friedman, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1008 (1963).
27. A. Cier, C. Noire, Bull. Soc. Chim. France, **1959**, 1523.
28. C. Noire, A. Lafier, A. Cier, C. r., **253**, 687 (1961).
29. A. Cier, A. Lafier, M. Ravier, C. Noire, 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**, 1458<sup>5</sup> (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. Joung, 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**, 8Н7.
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**, 9Н16.
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. Joung, 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**, 2336v (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. Petropoulos, Там же, **79**, 3068 (1957).
104. G. A. Razuvaev, 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. Storay, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4954 (1958).
107. H. Hart, R. A. Cipriani, Там же, **84**, 3697 (1962).
108. A. F. Reuyngart, Rec. trav. chim., Pays-Bas, **46**, 5472 (1927).
109. H. Grellissen, 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, Высокомолекулярное соединение, **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. Шурьгин, Г. А. Разуваев, ЖОХ, **34**, 3081 (1964).

Научно-исследовательский институт  
хлорорганических продуктов и акрилатов

---