

УДК 547.582.3

НЕКАТАЛИЗИРОВАННОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРЭФИРОВ *

X. Рюхардт

Химия органических перэфиров (ацильных производных гидроперекисей) переживает в последнее время период бурного развития благодаря работам Криге, Бартлетта, Каража и Миласа.

Термическое и сольволитическое разложение перэфиров имеет как теоретическое, так и практическое значение^{1, 2}.

Перэфиры представляют собой весьма реакционноспособные соединения, которые могут разлагаться по разнообразным направлениям в зависимости от строения и характера среды. В предлагаемом обзоре будет рассказано об этих реакциях. Библиография — 302 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

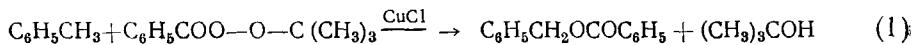
I. Введение	1402
II. Получение, определение концентрации и свойства перэфиров	1403
III. Синхронный распад и катализируемое основаниями расщепление перэфиров первичных и вторичных гидроперекисей	1405
IV. Гомолитический распад перэфиров	1406
V. Гетеролитический распад перэфиров	1428

I. ВВЕДЕНИЕ

Байер и Виллигер получили первые органические перэфиры уже в 1901 г.³.

Однако лишь 40 лет спустя блестящие исследования Криге^{4, 5} положили начало широкому исследованию этого класса соединений, которое показало, что гомолиз является наиболее характерной реакцией перэфиров. Перэфиры представляют не только теоретический интерес вследствие различных путей их распада, но также имеют практическое значение, например, в качестве источников радикалов⁶⁻⁸, инициаторов полимеризации⁹⁻¹², катализаторов отверждения¹³⁻¹⁵, при получении пенопластов¹⁶⁻²², как отбеливающее средство²³ и добавка к дизельному топливу²⁴.

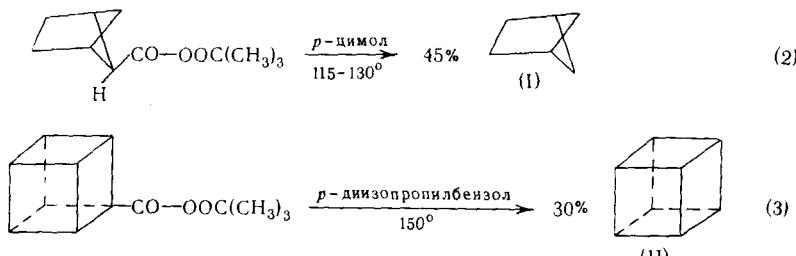
В препаративной органической химии перэфиры играют важную роль как окислители^{1, 25, 26}. Кроме того, Каражу и Сосновскому удалось использовать перэфиры в присутствии солей меди для замены аллильного, бензильного и других активированных атомов водорода на ацилоксигруппу (1)^{1, 2}:



Гомолиз перэфиров в растворителях, способных отдавать водород, является препаративным способом декарбоксилирования карбоновых

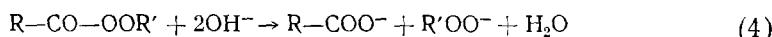
* Fortschr. chem. Forsch., 6, 251 (1966). Перев. с нем. А. Б. Терентьева и И. И. Кандлпора, под ред. Ю. А. Ольдекопа. Ссылки на литературу, начиная с № 237 относятся к дополнениям редактора перевода, приведенным в конце глав обзора.

кислот. Эту реакцию используют для получения бицикло [2,1,1]-гексана (I) ²⁷ и кубана (II) ^{28, 29}:



Перэфиры α -оксигидроперекисей считаются промежуточными продуктами при окислении кетонов в сложные эфиры ^{30, 31} (реакция Байера — Виллигера), а перэфиры α -аминогидроперекисей — при получении окса-зиридинов из шиффовых оснований и перекисей ^{32, 33}. И наконец, перэфиры служат исходными соединениями для изучения свободных радикалов ^{6–8}.

Хотя по методу получения и продуктам омыления (карбоновые кислоты и гидроперекиси) ^{34, 35} перэфиры являются ацилированными гидроперекисями, в систематической номенклатуре они считаются эфирами перекисей ³⁶:



О применении трет-бутиловых перэфириров в качестве инициаторов полимеризации стирола и других виниловых мономеров см. ^{237, 238}. При инициировании сусpenзионной полимеризации стирола перэфирирами наибольшей инициирующей активностью, как правило, обладали те перэфиры, которые имели наименьший период полураспада ²³⁹. Кинетика полимеризации стирола в присутствии трет-амилперацилатов изучалась в работе ²⁴⁰. О полимеризации этилена в присутствии перэфириров см. ^{241, 242}. Обзор по применению трет-бутилпероксиизопропилкарбоната дан в ²⁴³. Полимеризацию этих перэфириров акриловой и метакриловой кислот, а также сополимеризацию этих перэфириров со стиролом — в работе ²⁴⁴. (Добавление редактора.)

II. ПОЛУЧЕНИЕ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И СВОЙСТВА ПЕРЕФИРИРОВ

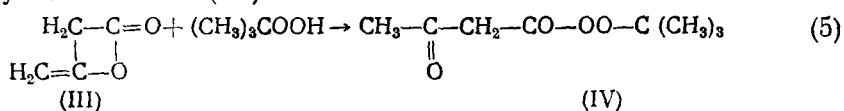
Как и все перекиси, перэфиры при нагревании или каталитическом действии металлов разлагаются со взрывом. Поэтому новые представители этого класса соединений получают максимум в количестве нескольких граммов. Следует избегать приготовления их в больших количествах, а также очистки перегонкой.

Как правило, перэфиры получают ацилированием гидроперекисей ^{37, 38}. Непосредственная этерификация перекисей невозможна; также безуспешным было использование для получения перэфириров реакции диазоалканов с перекисьами ³⁹. Вероятно, перэфиры можно получить из солей перекисей и реакционноспособных алкилгалогенидов, однако до сих пор выделить их не удалось ^{39, 40}.

Для ацилирования гидроперекисей применяют всевозможные ацилирующие средства. Так как перэфиры легко разлагаются термически, а также в присутствии катализаторов (кислот, солей тяжелых металлов ^{1, 2} и иногда щелочей), для разных примеров оптимальные условия получения различны. Следует обратить особое внимание на чистоту исходных веществ и подбор условий для количественного протекания реакции, поскольку перэфиры часто выпадают в виде масла, которое нельзя очистить перегонкой. В этом случае примеси можно удалить лишь используя различную растворимость или хроматографию.

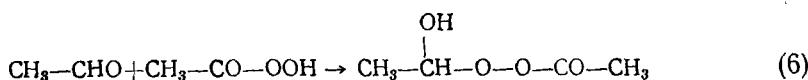
Байер и Виллигер осуществили синтез чувствительных к основаниям терефталатов метил- и этилгидроперекисей в нейтральной водной среде из бариевых солей гидроперекисей и хлорангидрида терефталевой кислоты^{3, 35}. Для получения больших количеств трет-алкилпероксиэфиров в общем случае более удобной является реакция Шоттен — Баумана, протекающая в слабощелочной среде³⁴. Криге проводил ацилирование хлорангидридами в пиридине⁴; Бартлетт и Хиант в качестве растворителя избрали пентан или эфир, чтобы иметь возможность работать с термически неустойчивыми веществами при низкой температуре⁴¹. Трудно ацилирующиеся и чувствительные к кислотам гидроперекиси, такие, как гидроперекись кумола или гидроперекись 9-декалила, лучше всего ацилировать в виде солей хлорангидридами в эфирной суспензии^{42, 43}. Образования соли трудно достичь в случае некоторых слабокислых гидроперекисей, так как для этого необходимы металлоорганические агенты или гидрид натрия³⁷. Но первые легко окисляются перекисями^{37, 38}, а при применении гидрида натрия в гетерогенной реакционной системе трудно добиться стехиометрических превращений. Легко доступные магниевые соли, получающиеся из гриньяровских реагентов, при ацилировании образуют хлористый магний, который, как льюисовская кислота, может катализировать распад перэфиров^{43, 44}. Более предпочтительным⁴³ является образование солей из гидроперекисей и N-метиланилида натрия^{45, 46}, так как последний менее нуклеофилен по отношению к пероксидной группе⁴⁷. Этим путем впервые удалось получить большие количества чистой натриевой соли гидроперекиси транс-9-декалила⁴³. Перэфиры могут также быть получены из хлорангидридов и гидроперекисей в отсутствие связывающего кислоту основания, если удалять в вакууме образующийся хлористый водород⁴⁸.

Если хлорангидриды труднодоступны, можно с успехом использовать в качестве ацилирующего агента имидазолиды кислот^{49, 50}. Кетены используются преимущественно для синтеза перэфиров, чувствительных к кислотам и основаниям⁵¹. Из димера кетена (III) получается перэфир ацетоуксусной кислоты (IV)⁵¹:

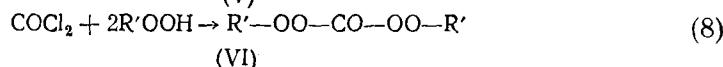
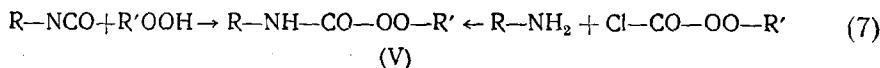


В отдельных случаях наиболее удобными ацилирующими агентами являются ангидриды, например для синтеза эфиров надмуравиной кислоты из смешанного ангидрида уксусной и муравиной кислот⁵². Значительно легче идет этерификация муравиной кислоты гидроперекисями, причем образующаяся в процессе реакции вода отгоняется в виде азеотропа с петролейным эфиром⁵³. Милас приготовил перэфиры непосредственным взаимодействием карбоновых кислот с гидроперекисью, пиридином и арилсульфохлоридом^{54, 55}.

Перэфиры α -оксигидроперекисей были получены в качестве промежуточных продуктов при окислении карбонильных соединений перокислами по Байеру — Виллигеру^{30, 31}. Однако лишь в случае ацетальдегида удалось выделить и охарактеризовать аддукт с перуксусной кислотой^{56, 57}



Пероксиуретаны (V) образуются взаимодействием изоцианатов с гидроперекисями^{58—64} или перэфиров хлоругольной кислоты с аминами^{65, 66}:



Фосген или эфиры хлоругольной кислоты при реакции с гидроперекисями по (8) дают эфиры перугольной кислоты (VI)^{64, 67, 68}. Анализ перэфиров иодометрическим титрованием по обычной методике⁶⁹, как правило, связан с трудностями, так как сопровождается катализируемым кислотами разложением, протекающим без расхода иодида⁷⁰ (см. стр. 1429). Более пригодным оказалось восстановление иодидом калия с добавкой хлорного железа⁷¹ или сульфата трехвалентного титана⁷². Можно также переэтерифицировать перэфиры метилатом натрия в метаноле и затем образовавшуюся гидроперекись определить иодометрически⁷³. Перэфиры можно отделить от других перекисей хроматографически⁷⁴.

Характерное поглощение перэфирами в области коротких волн — полосы карбонильной группы 1747—1820 см⁻¹^{41, 75}, позволяет давать как качественную характеристику, так и количественную оценку концентрации для кинетических измерений. Поглощение пероксидной связи само по себе не всегда является характеристичным^{76, 77}. Из полярографических измерений полуволновых потенциалов различных перекисей следует ослабление силы пероксидной связи в ряду:

диалкилперекись > перэфир \cong трет.-алкилгидроперекись > диацилперекись > перкислота^{78, 79}, откуда вытекает, что перэфиры по свойствам ближе к гидроперекисям, чем к перкислотам.

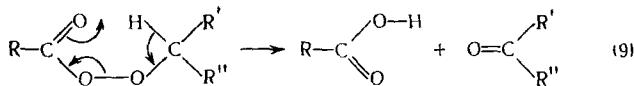
Порошковые рентгеновские диаграммы показывают, что длинноцепочечные алифатические трет.-бутиловые перэфиры и трет.-бутиловые эфиры имеют различную кристаллическую структуру и что в перэфирах трет.-бутильная группа обладает свободным вращением. Были определены также дипольные моменты отдельных перэфиров⁸⁰.

В ряде работ описан синтез трет.-бутиловых перэфиров уксусной²⁴⁵, бензойной²⁴⁶, трифенилуксусной²⁴⁷, пивалиновой, 2-этилексановой, 3,5,5- trimетилексановой, дизтилуксусной²⁴⁸, диметилмалоновой²⁴⁹, 2,3-дифенил янтарной²⁵⁰, β -trimетилсилик-пропионовой²⁵¹, β -триэтилтермилпропионовой²⁵², N-сукининimidкарбоновой²⁵³ кислот, Синтез трет.-бутиловых перэфиров 2-бензольсульфонилзамещенных 2-метилоктановой и 2-метилбутановой кислот см.²⁵⁴. Перэфир формулы трет.-BuOOC(Me)₂CH₂—SO₂NHCH₂COOVi-трет. описан в работе²⁵⁵. Получение трет.-бутиловых перэфиров ряда ненасыщенных кислот приведено в работах^{238, 256, 257}. Некоторые трет.-амиловые и трет.-гексиловые перэфиры описаны в сообщениях^{258, 259}. Синтез перэфиров на основе 2,5-диметилгександигидроперекиси-2,5 см.²⁶⁰. Описано приготовление перэфиров *n*-масляной²⁶¹ и фуранкарбоновых²⁶² кислот. Некоторые трет.-алкилперакрилаты приведены в²⁶³. В работе²⁶⁴ даны синтез и ИК спектры ряда перэфиров ундепиленовой кислоты. Перэфиры гидроперекиси циклогексанона см.²⁶⁵⁻²⁶⁹. Кинетику и механизм ацетилирования гидроперекиси трет.-бутила уксусным ангидридом изучали в²⁷⁰. Синтез циклического внутреннего перэфира, β -метил, β -фенил, β -пероксициропиолактона, описан в²⁷¹.

Методика иодометрического анализа трет.-амиловых и трет.-гексиловых перэфиров приведена в работе²⁵⁹. (Добавление редактора.)

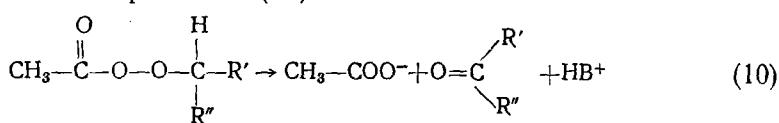
III. СИНХРОННЫЙ РАСПАД И КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ОСНОВАНИЯМИ РАСЩЕПЛЕНИЕ ПЕРЕФИРОВ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ

Уже Байером было найдено, что эфиры первичных и вторичных гидроперекисей особенно неустойчивы^{3, 5} и чувствительны к основаниям. Их можно выделить лишь в специальных условиях^{3, 35, 37, 38}; они легко распадаются на карбонильное соединение и карбоновую кислоту (9):



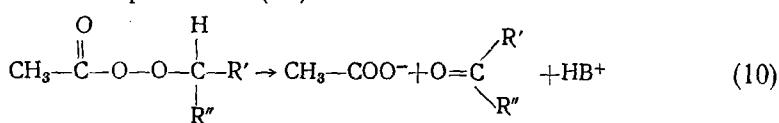
предстоит еще систематическое исследование этого класса соединений. Распад протекает значительно быстрее, чем в случае *трет.*-алкилпероксиэфиров (табл. 1). Приведенные в табл. 1 соединения 1 и 2 не инициировали полимеризации и давали, независимо от природы растворителя, с равной скоростью в качестве главных продуктов карбонильное соединение и карбононую кислоту без выделения CO_2 , в то время как *трет.*-бутилперацетат (№ 3 в табл. 1) — типичный генератор радикалов, давал 77% CO_2 ⁸¹, однако реакция шла значительно медленнее. Эти факты лучше всего объясняются многоцентровым механизмом (9).

Распад этих соединений, катализируемый основаниями, можно представить как β -элиминирование⁸²(10)



ицировали полимеризацию и давали, независимо от природы растворителя, с равной скоростью в качестве главных продуктов карбонильное соединение и карбононую кислоту без выделения CO_2 , в то время как *трет.*-бутилперацетат (№ 3 в табл. 1) — типичный генератор радикалов, давал 77% CO_2 ⁸¹, однако реакция шла значительно медленнее. Эти факты лучше всего объясняются многоцентровым механизмом (9).

Распад этих соединений, катализируемый основаниями, можно представить как β -элиминирование⁸²(10)



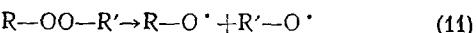
IV. ГОМОЛИТИЧЕСКИЙ РАСПАД ПЕРЭФИРОВ

1. Гомолиз пероксидной связи

Трет.-бутиловый эфир пербензойной кислоты (VII) разлагается при 60° в ароматических растворителях в 40—50 раз быстрее, чем перекись *трет.*-бутила (VIII), но в 40—50 раз медленнее, чем перекись бензоила (IX)⁴¹ (см. табл. 2). VII и VIII различаются между собой так же как, VIII и IX, заменой *трет.*-бутилпероксидного остатка на бензоилпероксидный. Так как в переходном состоянии гомолиза (11) радикалы RO^\cdot и, соответственно $\text{R}'\text{O}^\cdot$ уже образовались, более высокая, по сравнению с *трет.*-бутилпероксидными, энергия мезомерии бензоилпероксидных радикалов уменьшает время полураспада на постоянный фактор 40—50. В случае распада перекиси бензоила можно уловить бензоилпероксидные радикалы иодом во влажном CCl_4 и почти количественно выделить их в виде бензойной кислоты⁸³. Она должна образоваться в результате быстрого гидролиза бензоилгипоиодида⁸³. В случае *трет.*-бутилпербензоата было показано, что гомолиз перекисей протекает необратимо, так как во время распада *трет.*-бутилпербензоата, меченого

ТАБЛИЦА 2
Период полураспада при термолизе различных перекисей

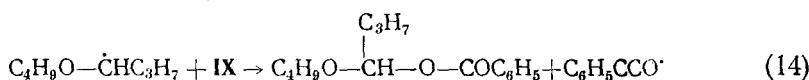
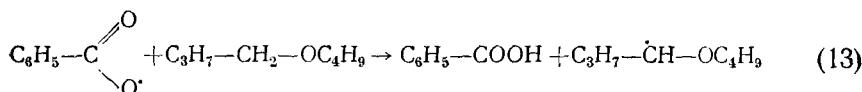
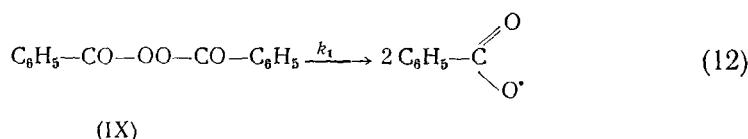
Перекись	Период полураспада в мин. при 60°
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (VIII)	10 ⁷
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (VII)	$3 \cdot 10^5$
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ (IX)	$6 \cdot 10^3$



O^{18} при карбонильной группе, метка не перемещается в пероксидное соединение⁸⁴.

Мономолекулярный термолиз перекиси трет.-бутила (ПТБ) в растворе протекает почти так же быстро, как и в газовой фазе^{85,86} и совершенно не зависит от концентрации и природы растворителя. При разложении ПТБ в толуоле, содержащем иод, получается, судя по исчезновению окраски иода, та же RG^* -константа для образования свободных радикалов⁸⁷. Гомолиз перекиси бензоила (ПБ), напротив, является индуцированным распадом, протекающим как цепная реакция, которая проявляет сильную зависимость RG от концентрации перекиси и растворителя⁸⁸.

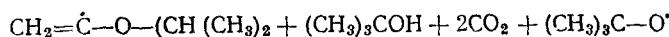
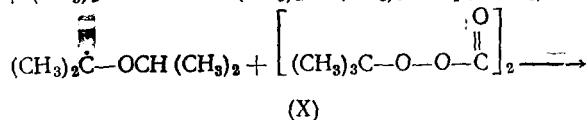
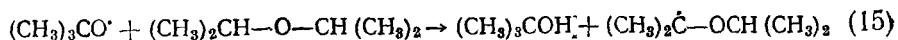
Индуцированный распад состоит в том, что ПБ (IX) расходуется не только на мономолекулярный гомолиз (12), но и на атаку свободных радикалов (14). Образующиеся радикалы реагируют преимущественно с растворителем, например дибутиловым эфиrom (13). Так как по уравнению (14) снова возникает бензоилоксирадикал, уравнения (12—14) представляют radicalную цепь



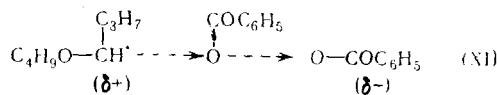
По какому порядку расходуется перекись в этой цепной реакции, зависит от соответствующей реакции обрыва цепи⁸⁸. Для проверки того, что спонтанный распад перекиси сопровождается индуцированным разложением, еще недостаточно установить зависимость RG -константы от концентрации, так как индуцированное разложение тоже может протекать по I порядку относительно перекиси^{89,90}. Только варьирование растворителей, добавка ингибиторов и наблюдение за реакцией по исчезновению окраски раствора свободных радикалов позволяют разграничить оба возможных пути распада.

В случае перэфиров индуцированный распад имеет меньшее значение. Бломквист и Феррис установили, что для трет.-бутилпербензоата (VII) в *p*-хлортолуоле RG -коинстанта увеличивается лишь на 10% при десятикратном увеличении концентрации. Прибавление ингибиторов снова восстанавливало скорость распада⁹¹. В то время как RG в ароматических растворителях различается на 10—20%, в *n*-бутилацетате, ди-*n*-бутиловом эфире и *n*-бутаноле она гораздо выше и отклоняется от I порядка⁹². Установлено, что при прибавлении стирола и в этих растворителях RG имеет нормальное значение. Для других перэфиров и для ПБ (IX) индуцированный распад сильнее всего в эфирном растворе. Так, ди-трет.-бутил-дипероксалат (X) в дизопропиленовом эфире распадается почти количественно с образованием CO_2 , трет.-бутанола и изопренилизопропиленового эфира (15), (16)⁹³:

* RG — скорость реакции.



Индукционный распад, как правило, заключается в $S_{R}2$ -реакции радикала с пероксидной связью⁹⁴ (напр. 14) или представляет собой перенос водорода на пероксидную связь^{85, 86, 93, 95, 96} (16). Понятно, что $S_{R}2$ -реакция пероксидной связи (например 14) протекает особенно легко с α -алкоксирадикалами, так как ее переходное состояние при этом может быть стабилизировано полярным эффектом (XI)



Понятна также малая склонность ПТБ (VIII) и сильная тенденция ПБ (IX) участвовать в этой реакции; радикальную атаку пероксидной связи ПТБ, с другой стороны, можно сравнить с $S_{R}2$ -реакцией в неопентильном положении. Перэфиры занимают, естественно, промежуточное положение.

Бломkvist и Берштейн исследовали термолиз замещенных трет.-бутилпербензоатов в дифениловом эфире, причем в этих условиях индуцированный распад не наблюдался⁹⁷. RG понижалась с увеличением

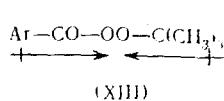
ТАБЛИЦА 3

силы соответствующей кислоты и подчинялась уравнению Гаммета с $\rho = -0,68$ при 110° ⁹⁸ (см. табл. 3).

Полностью аналогичные результаты дало кинетическое изучение термического разложения бутиловых эфиров 5-замещенных тиофен-2-перкарбоновых-2 кислот (XII). Индуцированный распад подавлялся в этом случае прибавлением стирола⁹⁹.

Эти изменения RG определяются, как и в случае замещенных диароидперекисей¹⁰⁰, индуктивной стабилизацией или дестабилизацией основного состояния (XIII), так как заместители могут увеличивать или уменьшать неблагоприятное диполь-дипольное взаимодействие.

Заместитель	$k_1 \times 10^4$, сек ⁻¹	ΔE^\ddagger , ккал/моль	ΔS^\ddagger , кал/град·моль
p-CH ₃ O	4,26	35,8	12
p-CH ₃	3,25	36,1	13
Незамещ.	2,92	37,5	16
p-Cl	2,42	39,3	20
n-NO ₂	1,10	41,3	24

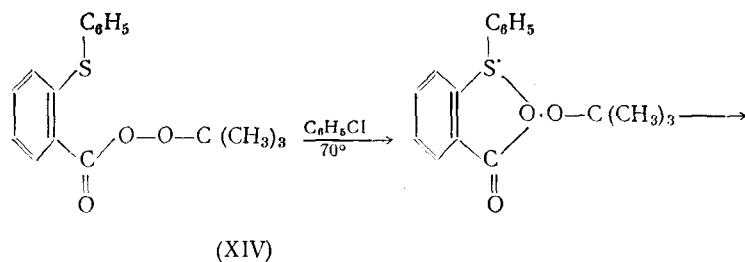


Влияние силы кислоты на скорость термолиза может иметь практическое значение при применении перэфиров в качестве инициаторов. Трет.-бутиловый эфир пермуравиной кислоты еще стабильнее, чем бензоат¹⁰¹. Перэфиры еще более сильных кислот, как, например, арилсульфоновых^{102, 103}, не проявляют, однако, дальнейшего повышения стабильности, так как в этом случае ионный распад преобладает над гомолитическим (см. стр. 1429).

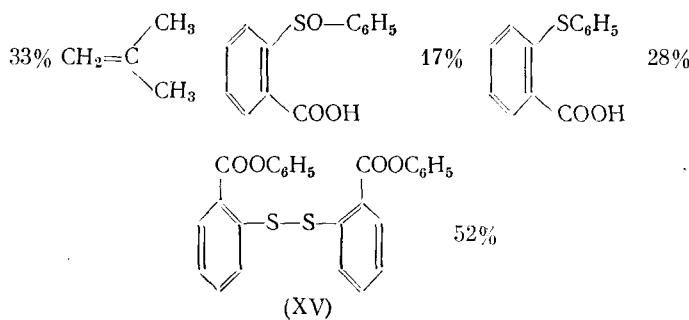
2. Влияние соседних групп на гомолиз перэфиров

Мартин и сотр. установили, что *трет*.-бутилпербензоаты, у которых в орто-положении имеются тиоэфирные группы (например XIV), или иод, распадаются значительно быстрее, чем незамещенные соединения (VII) (см. табл. 4)¹⁰⁴. Прибавление стирола или акрилонитрила лишь в малой степени сказывалось на *RG*, отсюда следует, что индуцированный распад не может быть ответственным за повышенную склонность к распаду. Сравнительно слабое влияние стоящей в орто-положении *трет*.-бутильной группы (см. табл. 4) обусловлено стерическим эффектом. *p*-CH₃S-¹⁰⁵ не выпадает из ряда других пара-заместителей⁹⁷ (см. табл. 4). В качестве объяснения было принято, что определяющей *RG* стадией гомолиза является участие атома серы в делокализации электрона с расширением электронной оболочки¹⁰⁵ (17).

Отрицательные значения энтропии активации, начинаящаяся уже при низкой температуре сополимеризация смеси стирол — метакрилат и характер выделенных продуктов — все это можно объяснить механизмом, изображенным уравнением (17)¹⁰⁵. Это относится прежде всего к высокому выходу ацетона и к миграции фенильной группы^{106–108} в образующемся в качестве главного продукта, вероятно, по радикальному пути, дисульфиде (XV). С применением стабильного кислородного радикала гальвиноксила (XVI)^{87,109} можно уловить свыше 50% ожидаемых радикалов



[0,7% CO₂ 39% (CH₃)₃COH 32% CH₃—CO—CH₃] (17)



Скорость образования радикалов измерялась фотометрически по окраске гальвинокисла и до 90% превращения следовала I порядку (XVI):

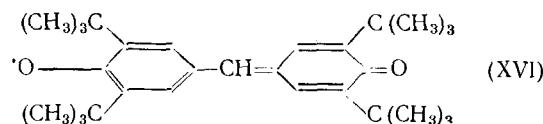


ТАБЛИЦА 4

Термическое разложение замещенных *трет*-бутил пербензоатов $X-C_6H_4CO-O-O-C(CH_3)_3$
в хлорбензоле^{97, 105, 110}

X	$k_{\text{отн}} (60^\circ)$	ΔH^{\neq} , ккал/моль	ΔS^{\neq} , кал/град·моль
<i>o</i> -(<i>p</i> -CH ₃ O _{C₆H₄-S—)}	$6,85 \cdot 10^4$	20,3	-40
<i>o</i> -(C ₆ H ₅ -S—)	$2,45 \cdot 10^4$	23,0	-3
<i>o</i> -(<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ -S—)	$1,30 \cdot 10^4$	22,4	-7
<i>o</i> -(<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ -S—)	$0,38 \cdot 10^4$	22,0	-40
<i>o</i> -CH ₃ -S—	$1,44 \cdot 10^4$	22,6	-5
<i>o</i> -I	43,4	28,0	-1
<i>o</i> -C(CH ₃) ₃	3,0	34,2	+12
Незамещ.	1,0	34,1	+10
<i>p</i> -CH ₃ -S—	3*	—	—
<i>o</i> -CH ₃ -SO ₂	0,4*	38	+19
XVII	1,0*	30,6	+1,0
XIX	1,4*	37,4	+19

* Значения $k_{\text{отн}}$, при 120° вычислены по отношению к $k_{\text{отн}}$ для незамещенного соединения, принятой за единицу при 120°.

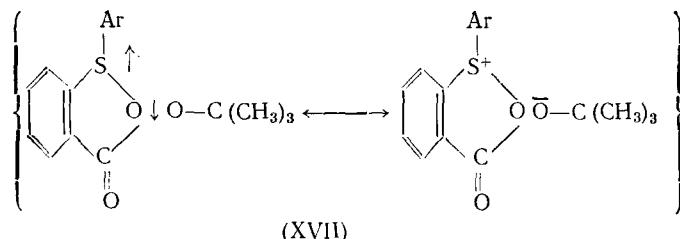
Электронодонорные группы в орто-тиоариловой группировке ускоряют, а электроноакцепторные — замедляют распад в соответствии с уравнением Гамметта с $\rho = -1,3^{110}$. Это влияние заместителей не

ТАБЛИЦА 5

Термолиз *o*-(C₆H₅S)—C₆H₄CO—O—O—C(CH₃)₃ (XIV) при 25° в различных растворителях (по фотометрии добавленного гальвиноксила)^{104, 105}

Растворитель	$k \cdot 10^4$, сек ⁻¹	Эффективность инициатора в %
Циклогексан	0,0033	34
Хлорбензол	0,043	—
Ацетон	0,060	32
90%-ный Диоксан	0,46	98
<i>трет</i> -Бутанол	0,16	30
Ацетонитрил	0,66	66
Изопропанол	0,54	41
Этанол	1,2	53
Метанол	2,7	33

может быть объяснено индуктивным эффектом основного состояния, так как значение ρ , почти вдвое больше, чем в случае паразаместителей в *трет*-бутилбензоате (VII)⁹⁷. Отсюда Мартин предположил, что переходное состояние (XVII) гомолиза, которое еще обладает спаренными электронами, более полярно, чем основное состояние, и поэтому его стабильность в большей степени обусловливается заместителями. Это можно объяснить участием полярных граничных структур, в которых все элементы обладают октетом электронов (XVII). Большая полярность переходного состояния выражается также в удивительно сильном влиянии полярности растворителя, которое количественно Косовер описывает знаком Z , а Вайнштейн — Y^{111} , на скорость распада^{104, 105}. Независимо от того, измерялась ли скорость образования радикалов с помощью гальвиноксила или по концентрации еще непрореагировавшей перекиси, Мартин



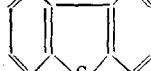
получил равное, приблизительно 800-кратное увеличение RG при переходе от циклогексана к метанолу (табл. 5).

Скорость ионизации *p*-метоксинафилтозилата при сольволизе увеличивалась при подобном изменении полярности растворителей лишь в два раза¹¹².

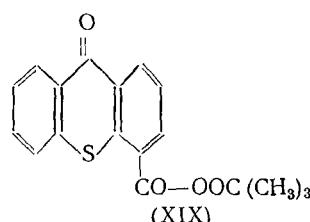
Повышение полярности реакционной среды прибавлением соли также способствовало увеличению скорости распада (табл. 6). Так, солевой эффект при сольволизе *p*-метоксинафилтозилата в тетрагидрофуране был в шесть раз выше¹¹³. Влияние соседних групп в случае заместителей, содержащих атом серы, как и следовало ожидать, зависит от стерического положения и характера связей серы. Три последних соединения в табл. 4 термоловизуются медленно¹¹⁰. При координационном числе серы 4 *o*-метилсульфонильный остаток перестает оказывать влияние. Примеры XVIII и XIX табл. 4 указывают на то, что связи трех заместителей при сере не лежат в одной плоскости

Разложение 0,06 моль/л *o*-(C₆H₅S)-C₆H₄-CO-O-O-C(CH₃)₃ (14) в тетрагидрофуране в присутствии 0,4 моль/л стирола и перхлората лития (по фотометрии добавленного гальвиноксила)^{78, 79}

LiClO ₄ , моль/л	<i>k</i> ·10 ⁵ , (сек ⁻¹)	Эффективность инициатора в %
—	0,43	—
0,031	1,3	92
0,093	3,3	93
0,124	4,5	88

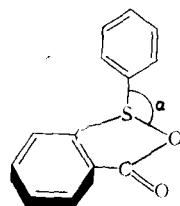


(XVIII)



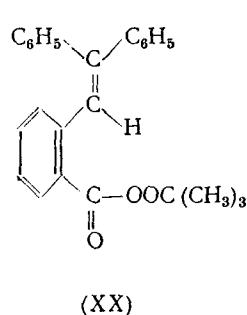
(XIX)

а углы между связями α меньше, чем 120°.



Замещенные винильные группы в *ортоположении* *трет*-бутилпербензоата (XX) и (XXI) также повышают скорость распада¹¹⁴ по сравнению с *трет*-бутилпербензоатом (VII) ($k_{\text{отн}} 60^\circ = 1,0$). Отрицательные значения энтропии активации также говорят в пользу влияния соседних групп. Индуцированный распад не был обнаружен. С помощью гальвиноксила удается уловить 91% ожидаемых радикалов.

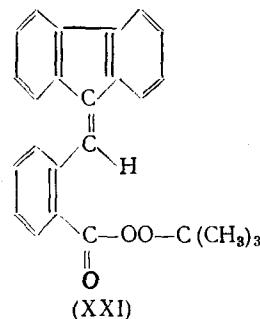
Скорость распада сильно зависит от растворителя, вследствие чего вновь было высказано предположение об участии полярных граничных формул в переходном состоянии (XXII). Можно предположить, что в случае (XXI) их участие меньше ($k_{\text{метанол}}/k_{\text{циклогексан}} = 6,3$), чем для



$$k_{\text{отн}} 60^\circ = 67,0$$

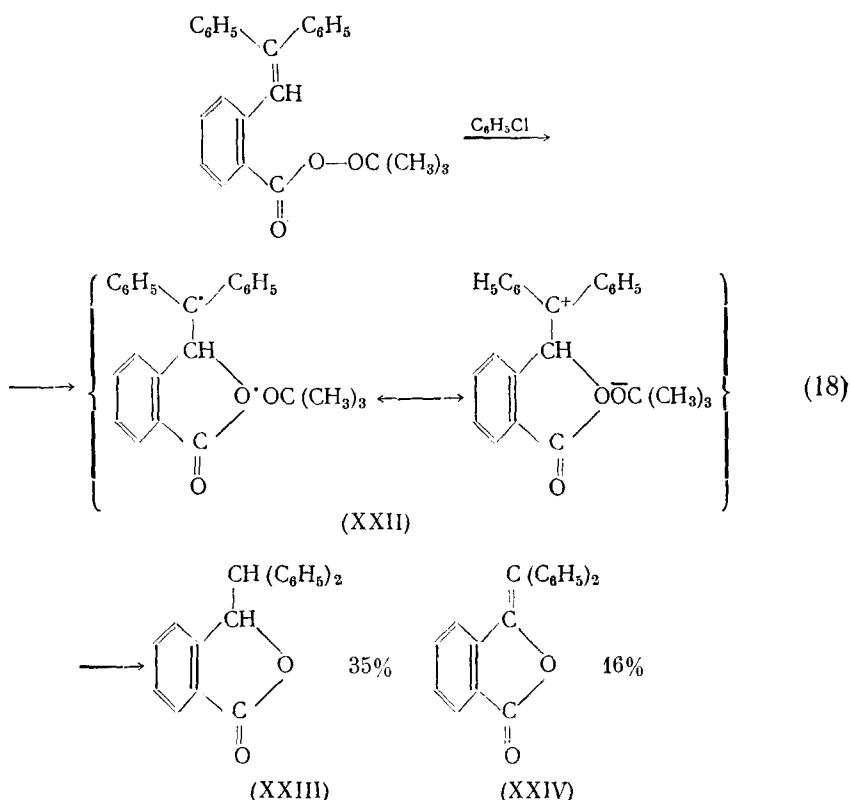
$$\Delta H^\neq = 26,3 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta S^\neq = -5 \text{ кал/град·моль}$$



$$k_{\text{отн}} 60^\circ = 200$$

(XX) ($k_{\text{метанол}} / k_{\text{циклогексан}} = 62$). Оба основных продукта (XXIII) и (XXIV) также типичны для радикального распада, как и наличие сильного сигнала ЭПР. Образование (XXIII) из перефира, меченого O^{18} по карбонильной группе, протекало специфически на 76% с сохранением тяжелого кислорода в карбонильной группе¹¹⁵. При применении в качестве растворителя чистого циклогексана выход (XXIII) достигал более 60%, но в этом случае метка распределялась между обоими положениями. Дальнейшие исследования должны объяснить, какую роль в этих условиях может играть индуцированный распад



3. Гомолитическая фрагментация перэфиров

Установленный Бартлетом и Хиаттом⁴¹ факт, что α -фенил- α -винил- или α -алкилзамещенные трет.-бутилперацетаты разлагаются значительно быстрее, чем незамещенное соединение, послужил объектом многочисленных исследований¹¹⁶⁻¹¹⁹. Как видно из табл. 7, изменение скорости распада в 100 000 раз, вызываемое α -замещением, не может быть объяснено индуктивным влиянием пероксидной связи. Это должно означать, что происходит изменение механизма. Так как RG возрастает параллельно с радикальной стабильностью остатка R , Бартлет и Хиат⁴¹

ТАБЛИЦА 7

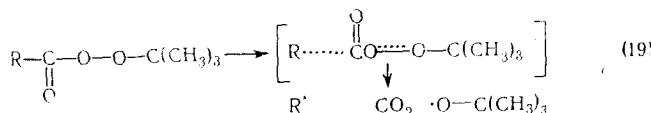
Скорость термолиза перэфиров $R-CO-OOC(CH_3)_3$ в хлорбензоле

№ п.п.	R	$t_{1/2} \text{ при } 60^\circ, \text{ мин.}$	$\Delta H^\ddagger, \text{ ккал/моль}$	$\Delta S^\ddagger, \text{ кал/град\cdot моль}$	Ссылки на литературу
1	CH_3-	500 000	38	17	41
2	$CH_3(CH_2)_8-$	210 000*	35,3	14	120
3	$CH_3(CH_2)_{12}-$	210 000*	35,0	13	120
4	$(CH_3)_2CH-$	10 000**	31,8	9	121
5	$C_6H_5-CH_2-$	1 700	28,7	4	87,122
6	$(CH_3)_3C-$	300	30,6	13	122
7	$C_6H_5CH=CH-CH_2-$	100	23,5	-6	41
8	$(C_6H_5)_2CH-$	26	24,3	-4	41
9	$C_6H_5(CH_3)_2C-$	12	26,1	6	41
10	$(C_6H_5)_2CH_3C-$	6	24,7	3	41
11	$C_6H_5(CH_2=CH)CH-$	4	23,0	-4	41

* В нитробензоле.

** В кумоле.

постулировали радикальную фрагментацию, при которой одновременно с расщеплением пероксидной связи происходит декарбоксилирование¹²³ (19). Если в переходном состоянии связь $R \cdots C$ уже ослаблена, то тенденция к образованию CO_2 и энергия мезомерии радикала R приводят к снижению энергии активации¹²³. Во всех примерах, приведенных в табл. 7, были выделены 80—100% CO_2 и типичные радикальные продукты, например ацетон, трет.-бутанол, димеры ($R-R$) и трет.-бутиловый эфир ($R-O-трет.-бутил$). Индукционный распад исключался варьированием концентрации перэфира и добавлением ингибиторов.



Особенно интересным было параллельное снижение энергии активации и энтропии активации. Хотя линейные соотношения между параметрами активации следует рассматривать с большой осторожностью¹²⁴, все же наблюдаемая здесь не совсем линейная зависимость может быть интерпретирована^{41,116}. Энергия мезомерии радикала R может приводить к снижению энергии активации только в том случае, если π -электронная система радикала в переходном состоянии лежит в одной плоскости с перэфирной группировкой. При этом степени свободы вращения должны быть ограничены, что связано с снижением энтропии активации. Чем больше сопряжение системы в R , тем большее число степеней свободы вращения должно исчезать, например № 5 и 8 (табл. 7), и тем отрицательнее становится ΔS^\ddagger . Энтропия активации перэфира пивалиновой

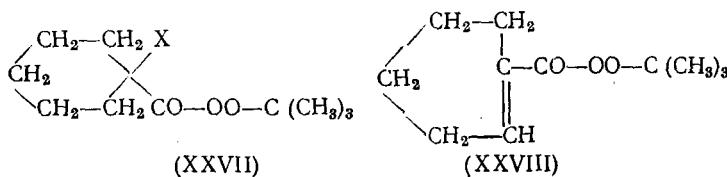
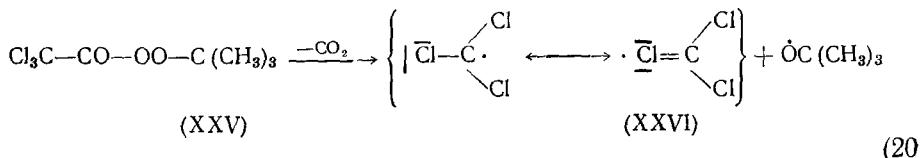
кислоты № 6 (табл. 7) была, как и следовало ожидать, нормальной, так как R не имеет π -электронной системы. Наблюдение кинетического изотопного эффекта для термолиза α -D-*трет.*-бутилперфенилацетата ($k_H/k_D = 1,17$) и, соответственно, α -D-*трет.*-бутил- α -фенилперпропионата ($k_H/k_D = 1,14$) и небольшой вторичный изотопный эффект для β -D-*трет.*-бутил- α -фенилперпропионата ($k_H/k_D = 1,04$) также можно объяснить с помощью фрагментационного механизма¹²⁵.

Вопрос о том, распадается ли сам *трет.*-бутилперацетат радикальным образом на фрагменты (19) или он при простом гомолизе пероксидной связи (11) образует сначала ацетоксирадикалы⁴¹, однозначно еще не решен. В то время как бензоилокси-радикалы можно уловить⁸³, прямое доказательство ацетокси-радикалов пока еще не удавалось^{127,128}, и механизмы различных реакций, которые до сих пор изображались через ацетокси-радикалы, могут быть опровергнуты^{129,130}. Исследования кинетического изотопного эффекта также дали разноречивые результаты. Гольдштейн и Иошида определяли изотопные эффекты C^{12}/C^{13} и O^{16}/O^{18} , декарбоксилирования *трет.*-бутилперацетата¹³¹ и перекиси ацетила¹³², и установили, что расщепление пероксидной связи и декарбоксилирование происходят одновременно. Однако совсем недавно было показано, что перекись дейтероацетила распадается с такой же скоростью, как и не меченое соединение, что можно расценить как аргумент против механизма фрагментации и в случае *трет.*-бутилперацетата¹²⁵.

В случае перэфиров первичных и вторичных алкилкарбоновых кислот^{120,121} также невозможно сделать четкое различие между гомолизом пероксидной связи и фрагментацией (см. № 2, 4, табл. 7), так как алкильные группы способны ускорять и обычный гомолиз благодаря их индуктивному эффекту. Монтгомери и Кордесу удалось повысить с 6 до 79% выход пропионовой кислоты при разложении *трет.*-бутилового эфира перпропионовой кислоты при давлении 0,60 моль/л *n*-бутилмеркаптана, без заметного изменения RG. В этом случае ацилокси-радикалы улавливались хорошим донором водорода — меркаптаном¹²⁶. Но отрицательный индуктивный эффект бензильного остатка *трет.*-бутилового эфира перфенилуксусной кислоты должен был бы замедлять простой гомолиз, тем самым здесь можно с уверенностью говорить о фрагментации.

Высокая скорость термолиза *трет.*-бутилового эфира пертрихлоруксусной кислоты²⁵ ($t_{1/2}, 60^\circ = 970$ мин., $\Delta H^\ddagger = 30,1$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger = -9$ кал/моль·град^{41,122}) обусловлена мезомерией трихлорметильного радикала (XXVI).

С другой стороны, *трет.*-бутиловый эфир пертрифтоторуксусной кислоты стабильнее, чем простой перацетат и распадается гетеролитически (см. стр. 1431).

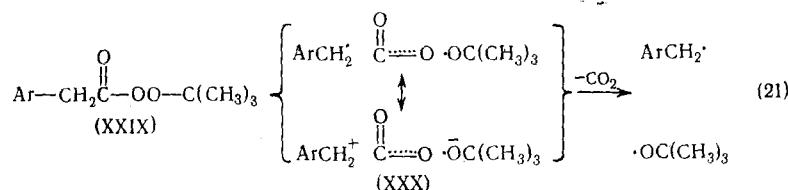


Трифторметильные радикалы не способны к такого рода мезомерии, связанной с расширением оболочки. Монозамещение хлором (XXVII, $X=Cl$) или бромом (XXVII, $X=Br$) в α -положении также приводило в случае трет.-бутилового эфира перциклогексанкарбоновой кислоты (XXVII, $X=H$) к увеличению скорости термолиза в 1,2 и соответственно в 2,8 раза, что говорит о фрагментации этих трех перэфиров¹³³. Трет.-бутиловый эфир 1-циклогексанперкарбоновой кислоты (XXVIII) распадался лишь в три раза медленнее, чем насыщенное соединение¹³³, хотя здесь, как и для перэфиров бензойной кислоты, следует ожидать разложения путем простого гомолиза пероксидной связи (11). Из энергии диссоциации С—Н-связей следует, что фенильные и винильные радикалы более богаты энергией, нежели алифатические¹³⁴.

4. Полярный эффект при гомолитической фрагментации перэфиров

Кинетические исследования термолиза трет.-бутиловых эфиров замещенной перфенилуксусной кислоты (XXIX) выявили полярный эффект заместителей⁸⁷. Скорости распада описываются соотношением с σ^+^{135} независимо от того, измеряется ли кинетика по исчезновению перекиси ($\rho = -1,04$ при 120° в хлорбензоле) или скорость образования радикалов устанавливается путем реакции их с иодом в толуоле ($\rho = -1,20$ при 56°)⁸⁷. Это полностью исключает возможность протекания конкурирующих радикальной и ионной фрагментации (см. разд. V, стр. 1428) с ответственностью последней за σ^+ -соотношение.

Соблюдение σ^+ -соотношения, а не простого уравнения Гамметта, показало, что в переходном состоянии в бензильном положении появляется частичный положительный заряд, который может мезомерно стабилизироваться¹³⁵. Тот факт, что значение ρ больше, чем полученное из скоростей гомолиза трет.-бутиловых эфиров замещенных пербензойных кислот⁹⁷ (VII), и, соответственно, трет.-бутилового эфира β -фенил- β -метилпермасляной кислоты¹³⁶ (XLVII f), показывает, что оно не может быть истолковано индуктивной стабилизацией или дестабилизацией основного состояния. Так как в переходном состоянии гомолитического расщепления связи оба электрона связи еще спарены, можно объяснить возникновение парциальных зарядов участием полярных граничных формул (XXX) уравнение (21).



Полярные граничные формулы служат также для описания частично ионного характера гомеополярных связей¹³⁷. С растяжением таких связей связано повышенное разделение зарядов и вследствие этого увеличение дипольного момента независимо от того, ведет ли дальнейшее расщепление к ионам или радикалам. Это зависит только от энергии ионизации или, соответственно, от сродства к электрону радикалов, которые могут образоваться при полном разрыве связи. Предпосылкой к предложенному объяснению послужило то, что стабильность возникающих бензильных радикалов лишь в слабой степени обуславливается заместителями. Влияние заместителей на диссоциацию замещенных гекса-арилэтанов^{138, 139} не может служить для этого хорошим критерием, так

как стерические эффекты и дипольное отталкивание в димере может сильно влиять на степень диссоциации. Энергии связей замещенных бензилбромидов¹⁴⁰, ионизационные потенциалы замещенных бензильных радикалов¹⁴¹ и скорости реакций замещенных бензилбромидов с хлоридом хрома (II)¹⁴² подтверждают, что заместители не изменяют в значительной степени стабильности бензильного радикала. Лишь заместители, которые обладают особым стабилизирующим радикалы действием, как, например, нитрогруппа, ведут, возможно, к отклонениям от σ^+ -соотношения^{87, 143} в уравнении (21). Во

всяком случае *трет.*-бутиловый эфир *p*-метилмеркаптоперфенилуксусной кислоты распадается медленнее, чем *трет.*-бутиловый эфир *p*-метоксиперфенилуксусной кислоты; соотношение σ^+ выполняется для обоих примеров¹⁴⁴.

Влияние растворителя на термолиз *трет.*-бутилового эфира *p*-метоксиперфенилуксусной кислоты имело место хотя и в ожидаемом направлении, но было слабо выражено ($k_{\text{отн}}$ циклогексан : нитробензол : этанол = 1 : 3,6 : 3,8)⁸⁷. Представляется желательным изучение других растворителей, так как этанол, возможно, занимает аномальное положение¹⁴⁵.

Полярный эффект описанного типа не следует ожидать во всех радикальных реакциях; участие полярных граничных формул понижает энергетический уровень только в том случае, когда положительный и отрицательный парциальные заряды в переходном состоянии хорошо стабилизируются¹⁴⁹. Кроме того, этот эффект должен сказываться только на стабильности переходного состояния, но не на стабильности отдельных радикалов; поэтому его можно ожидать только тогда, когда обратная реакция также обладает заметной энергией активации и должна преодолеть энергетический барьер. Это как раз имеет место при радикальной фрагментации перэфириров (рис. 1, а), так как обратная реакция соответствует присоединению радикалов к C=O-связи углекислоты.

Напротив, для термической диссоциации бензилбромида¹⁴⁰ (рис. 1, б) или его восстановления хлоридом хрома (II)¹⁴² нельзя ожидать полярного эффекта, так как обратные реакции, рекомбинация двух радикалов и перенос лигандов от галогенидов тяжелых металлов на радикалы принадлежат к числу самых быстрых реакций в органической химии.

Так как стабильность ионов карбония и стабильность радикалов в общем случае изменяются параллельно, возникает вопрос, в какой мере изменение RG (табл. 7) обусловлено полярным эффектом. Для этого были синтезированы перэфиры, которые при декарбоксилировании могут образовывать чрезвычайно устойчивые ионы карбония, но менее стабильные радикалы. *Трет.*-бутиловые перэфиры 2,4,6-циклогептатриенкарбоновой (XXXI) и замещенных циклопропенилкарбоновых кислот (XXXII) распадались в действительности в 10—60 раз быстрее, чем *трет.*-бутиловый эфир дифенилперуксусной кислоты (XXXIII) (см. табл. 8)¹⁴⁵.

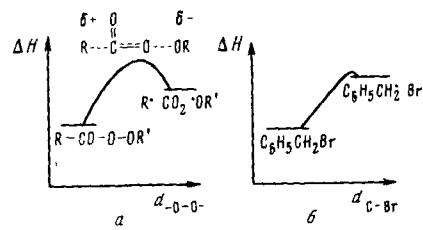


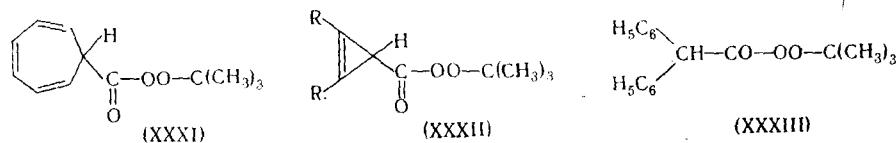
Рис. 1. Энергетическая диаграмма фрагментации перэфириров и пиroliza бензилбромида

: 3,8)⁸⁷. Представляется желательным изучение других растворителей, так как этанол, возможно, занимает аномальное положение¹⁴⁵.

Полярный эффект описанного типа не следует ожидать во всех радикальных реакциях; участие полярных граничных формул понижает энергетический уровень только в том случае, когда положительный и отрицательный парциальные заряды в переходном состоянии хорошо стабилизируются¹⁴⁹. Кроме того, этот эффект должен сказываться только на стабильности переходного состояния, но не на стабильности отдельных радикалов; поэтому его можно ожидать только тогда, когда обратная реакция также обладает заметной энергией активации и должна преодолеть энергетический барьер. Это как раз имеет место при радикальной фрагментации перэфириров (рис. 1, а), так как обратная реакция соответствует присоединению радикалов к C=O-связи углекислоты.

Напротив, для термической диссоциации бензилбромида¹⁴⁰ (рис. 1, б) или его восстановления хлоридом хрома (II)¹⁴² нельзя ожидать полярного эффекта, так как обратные реакции, рекомбинация двух радикалов и перенос лигандов от галогенидов тяжелых металлов на радикалы принадлежат к числу самых быстрых реакций в органической химии.

Так как стабильность ионов карбония и стабильность радикалов в общем случае изменяются параллельно, возникает вопрос, в какой мере изменение RG (табл. 7) обусловлено полярным эффектом. Для этого были синтезированы перэфиры, которые при декарбоксилировании могут образовывать чрезвычайно устойчивые ионы карбония, но менее стабильные радикалы. *Трет.*-бутиловые перэфиры 2,4,6-циклогептатриенкарбоновой (XXXI) и замещенных циклопропенилкарбоновых кислот (XXXII) распадались в действительности в 10—60 раз быстрее, чем *трет.*-бутиловый эфир дифенилперуксусной кислоты (XXXIII) (см. табл. 8)¹⁴⁵.



Из сравнения № 1 и 2 табл. 8 видно, что энергии активации у них равны, в то время как энтропия разнится на 5,5 клаузиусов. Таким образом, более высокая скорость распада циклопропенильного соединения (XXXII, R=n-пропил) обусловлена более выгодной энтропией активации, так как в процессе активации должна ограничиваться в свободе вращения лишь —CO—O-связь. Почему энергия активации (XXXII, R=n-пропил) (табл. 8) так низка, хотя при фрагментации образуется всего

ТАБЛИЦА 8

Термолиз различных перэфиров R—CO—OO—C(CH₃)₃ в хлорбензоле¹⁴⁵

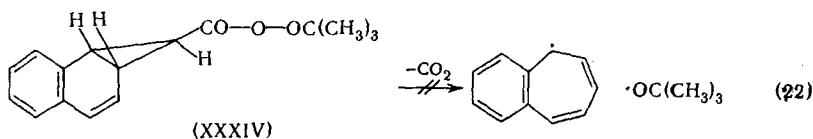
	R	<i>t</i> _{1/2} , 60°, мин.	$\Delta H \neq$, ккал/моль	$\Delta S \neq$, кал/град·моль	$\Delta E_{\text{рад.}}^*$, β	$\Delta E_{\text{ион.}}^*$, β
1	(C ₆ H ₅) ₂ CH— (XXXIII)	26	24,3	-1,0	-1,55 ¹⁵⁰	-1,55
2	2,3-Дипропил-цикло- пропенил- (XXXII)	1,8	24,6	4,5	-1,00 ¹⁵¹	-2,00 ¹⁵¹
3	2,3-Дифенил-цикло- пропенил- (XXXII)	1,9	23,6	2	-1,41 ¹⁵²⁻¹⁵⁴	-1,90
4	2,4,6-Циклогептатри- нил (XXXI)	0,4	—	—	-1,55 ¹⁵¹	-2,00 ¹⁵¹

* Под $\Delta E_{\text{рад.}}$ соответственно $\Delta E_{\text{ион.}}$ понимают изменение энергии делокализации π-электронов при переходе от исходного перэфира к радикалу R⁺, соответственно иону R⁺ согласно расчету по простому методу ЛКАО Хюккеля¹⁵⁵.

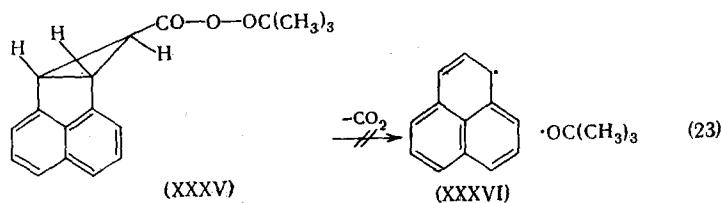
лишь «аллильный радикал»? По расчетам с помощью простого хюккелевского метода ЛКАО выигрыш в энергии делокализации при распаде (XXXIII) № 1 (табл. 8) на радикалы должен быть на 0,55 β больше, чем для № 2 (табл. 8). Если опять предположить частичное разделение зарядов в переходном состоянии, то циклопропенильный остаток значительно сильнее способствует его стабилизации. Энергия делокализации для циклопропенилкатаиона на 1 β больше, чем для радикала, в то время как бензидрильный катион и радикал одинаково стабильны. Более быстрый термолиз эфира дифенилциклопропенилперкарбоновой кислоты (XXXII, R=C₆H₅) № 3 (табл. 8) мог бы быть обусловлен дальнейшим повышением радикальной стабильности, однако отсутствие копланарности фенильных остатков затрудняет интерпретацию. Скорость фрагментации трет.-бутилового эфира 2,4,6-циклогептатриенперкарбоновой кислоты (XXXI) № 4 (табл. 8) нельзя было точно измерить, так как в качестве побочной реакции наступал индуцированный распад (см. стр. 1424). Этот перэфир был во всяком случае более склонен к распаду, чем эфир циклопропенилперкарбоновой кислоты (XXXII), что может быть обусловлено большим выигрышем энергии делокализации при образовании циклогептатриенильного радикала¹⁵⁶.

Интересно, что трет.-бутиловый эфир 2,3-бензокараадиен-2,4-перкарбоновой-7 кислоты (XXXIV)¹⁴⁵ распадается лишь немногого быстрее, чем трет.-бутилперацетат. Это равным образом относится и к трет.-бутиловому перэфиру 7-Н-циклопроп(а)-аценафтиленкарбоновой-7 кислоты (XXXV)¹⁴⁵, хотя в этом случае при синхронном распаде с раскрытием трехчленного цикла мог бы даже образоваться стабильный перинафтенил-радикал (XXXVI). Почти полное совпадение времен полураспада обоих перэфиров (XXXIV) и (XXXV) и трет.-бутилперацетата (табл. 7)⁴¹ говорит против радикальной фрагментации во всех трех примерах. Фрагментация без раскрытия трехчленного цикла должна была бы протекать медленнее, чем фрагментация простого перацетата, так как увеличение углового напряжения при образовании циклопропильного радикала

должно было бы затруднять распад. Вероятно, происходит простой гомолиз пероксидной связи (11), хотя каждый раз выделяется более 93% CO_2 .



$t_{1/2} = 60^\circ = 400\ 000 \text{ мин.}; \Delta H^\neq = 35,3 \text{ ккал}; \Delta S^\neq = 12 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$



$t_{1/2} = 60^\circ = 800\ 000 \text{ мин.}, \Delta H^\neq = 36,7 \text{ ккал/моль}; \Delta S^\neq = 15 \text{ кал/моль}\cdot\text{град.}$

Разделение зарядов в переходном состоянии при фрагментации трет.-бутилового эфира 2,3-ди-*n*-пропилциклогептенилперкарбоновой кислоты (XXXII, R=*n*-пропил) может быть также доказано влиянием растворителя на RG. В пяти растворителях наблюдалась линейная зависимость между скоростью и значениями E, предложенными Димротом и Райхардтом¹¹¹ в качестве меры полярности растворителей (рис. 2). Значение для этанола выпадает из зависимости, что может быть вызвано сольватацией перэфириров¹⁵⁷. Влияние растворителя нельзя объяснить конкурирующей ионной ориентацией (см. стр. 1428), так как в метанольном растворе отсутствуют дипропилциклогептенилметиоловый эфир и, соответственно — для XXXI циклогептатриенилметиоловый эфир.

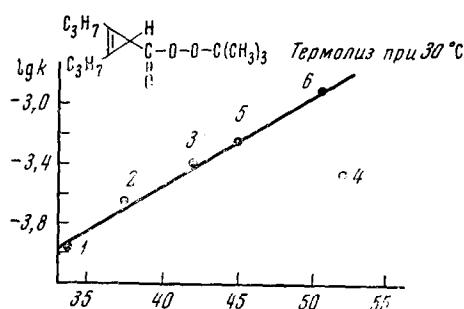


Рис. 2. Влияние растворителя на скорость распада трет.-бутилового эфира 2,3-ди-*n*-пропилциклогептенилперкарбоновой кислоты при 30°¹⁴⁵: 1 — этилбензол, 2 — хлорбензол, 3 — бензонитрил, 4 — этанол, 5 — ацетонитрил, 6 — бензиловый спирт

функции. α -Галоидэфиры ионизируются чрезвычайно быстро¹⁵⁸. Большую реакционную способность α -водородов в эфирах при таких реакциях радикального замещения, как, например, автоокисление^{34, 169}, часто объясняют образованием стабилизованных радикалов, однако эта высокая реакционная способность наблюдается только при атаке электроотрицательных радикалов, но не, например, в реакциях с фенильными радикалами¹⁶⁰.

Таким образом, объяснение с помощью полярного эффекта следует предпочесть и в этом случае. Примеры в табл. 9 различаются по скоро-

так как стабильность ионов карбония и радикальная стабильность изменяются в основном параллельно, маловероятно, что можно использовать этот полярный эффект для получения низкотемпературных инициаторов. Для этой цели особенно подходят перэфиры карбоновых кислот, имеющих в α -положении эфирные

стям распада больше чем в 10 000 раз. Можно с уверенностью сказать, что на этот ряд активности индуцированный распад не влияет решающим образом, так как изменение концентраций и растворителей, а также добавление стирола или акрилонитрила к растворителю лишь в малой степени изменяют скорость распада и выход CO_2 (70—90%).

ТАБЛИЦА 9

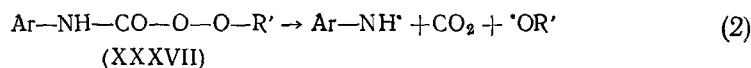
Период полураспада при термолизе α -замещенных *тетр*-бутилпероцетатов
 $\text{X}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ в этилбензоле¹⁶³

X	T, °C	$t_{1/2}$, мин.	X	T, °C	$t_{1/2}$, мин.
1. H—	70,5	45 000	8. <i>p</i> -CH ₃ O—C ₆ H ₄ —O—	70,5	8
2. <i>p</i> -NO ₂ —C ₆ H ₄ —O—	70,5	171	9. C ₆ H ₅ CH ₂ —S—	40,0	440
3. 2,4-Дихлор-C ₆ H ₄ —O—	70,5	123	10. C ₆ H ₅ CH ₂ —O—	40,0	86
4. <i>p</i> -Br—C ₆ H ₄ —O—	70,5	45	11. CH ₃ —O—	40,0	52
5. <i>p</i> -Cl—C ₆ H ₄ —O—	70,5	40	12. C ₂ H ₅ —O—	40,0	39
6. C ₆ H ₅ —O—	70,5	26	13. (CH ₃) ₂ CH—O—	40,0	24
7. <i>p</i> -CH ₃ —C ₆ H ₄ —O—	70,5	16			

Большой период полураспада № 9 по сравнению с № 10 (табл. 9) свидетельствует о том, что склонность к распаду обусловливается полярным эффектом. Тиоэфирные группы стабилизируют радикалы в большей степени¹⁶⁰, а ионы карбония в меньшей степени^{161, 162}, чем эфирный кислород. Более высокие R для перэфиров № 10—13 (табл. 9) и влияние заместителей в примерах № 2—8 (табл. 9) также находятся в соответствии с действием полярного эффекта. Ацилокси-¹⁶³ и арилтио-группы¹⁶³ в α -положении также ускоряют распад. Эти соединения являются пре-восходными низкотемпературными инициаторами.

5. Перэфиры угольной кислоты

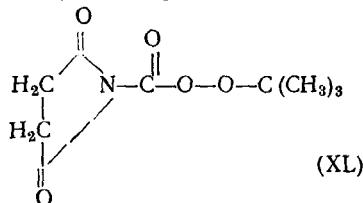
N-Арилзамещенные *тетр*-бутиловые или кумиловые эфиры (XXXVII) пероксикарбаминовой кислоты чрезвычайно склонны к распаду^{61, 62}, что, как полагают^{61, 62}, объясняется радикальной фрагментацией (24). В случае *тетр*-бутилового эфира N-фенилпероксикарбаминовой кислоты (XXXVII, Ar=C₆H₅, $t_{1/2}$ 60°=61 мин.) индуцированного распада нет, однако он появляется в случае α -нафтильного соединения (XXXVII, Ar= $=\alpha$ -нафтил).



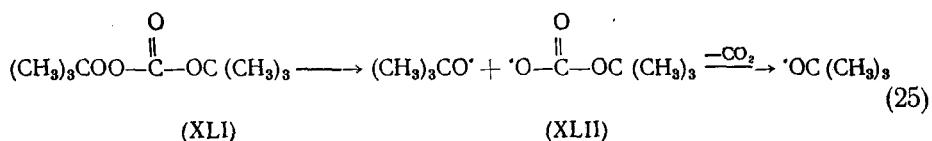
Была проведена полимеризация винилового мономера и в качестве главных продуктов образовались анилин, азо- и гидразобензол^{63, 164}, а также продукты распада алкосирадикалов. Заместители в бензольном кольце (XXXVII, Ar-замещ.-C₆H₅) проявляют полярный эффект ($\rho=-2,2$ при 60° в толуоле)^{61, 62}. *Тетр*-бутиловые эфиры моноалкилперкарбаминовых кислот (XXXVIII)⁶³ более стабильны, чем эфиры N, N-диалкил-(XXXIXa) или N-алкил-N-арил-дизамещенных перкарбаминовых кислот (XXXIX b)^{63, 65}. Во всех случаях было доказано выделение CO_2 и образование радикалов. *Тетр*-бутил-2,5-диоксо-1-пирролидинперформиат (XL)^{65, 66} разлагался, напротив, медленно, откуда был сделан вывод, что сукцинимидильные радикалы не стабилизированы. Фактически здесь уже происходит конкуренция между гомолизом и гетеролизом пероксидной связи (см. стр. 1432).



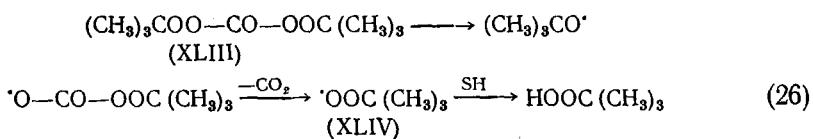
(а) $\text{R}=\text{R}'=\text{алкил}$, (б) $\text{R}'=\text{арил}$, $\text{R}=\text{алкил}$



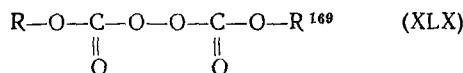
Ди-*трет.*-бутил-монопероксикарбонат (XL) разлагался в кумоле ($\Delta H^\ddagger = 31,8 \text{ ккал/моль}$ и $\Delta S^\ddagger = 7,1 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}^{167}$), по-видимому с простым расщеплением пероксидной связи на стадии, определяющей RG (25). Вторичное декарбоксилирование вызывает образование второго *трет.*-бутилоксирадикала. В 100 раз большая скорость распада по сравнению с ПТБ (VIII) объясняется мезомерией первично образующегося ацилоксирадикала (XLII).



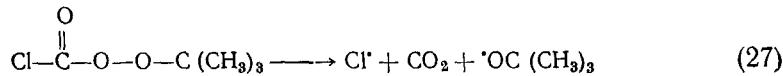
Другие dialкилмонопероксикарбонаты^{64, 165–167} вели себя аналогично. По-видимому, dialкилдипероксикарбонаты, например (XLIII) также разлагаются путем простого гомолиза пероксидной связи^{64, 166, 168} (26)



Промежуточно образующиеся из ди-*трет.*-бутильного соединения (XLIII) ($\Delta H^\ddagger = 35,4 \text{ ккал/моль}$, $\Delta S^\ddagger = 14,6 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$) *трет.*-бутилпероксирадикалы (XLIV) могут быть обнаружены в кумоле в виде гидроперекиси *трет.*-бутила. Менее стабильными являются диацилперекиси полуэфиров угольной кислоты^{64, 166} (XLV):



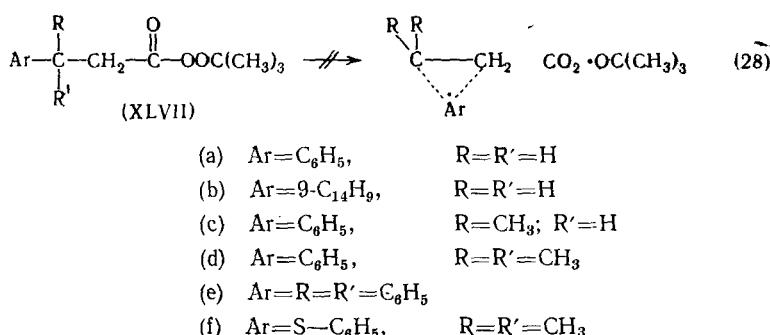
Малый период полураспада хлормуравьиного эфира гидроперекиси *трет.*-бутила (XLVI) ($t_{1/2}, 60^\circ = 104 \text{ мин}$; $\Delta H^\ddagger = 29,1 \text{ ккал/моль}$; $\Delta S^\ddagger = 10,5 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$)⁴⁴, опять-таки объясняется гомолитической фрагментацией, в пользу чего свидетельствуют также продукты реакции (27):



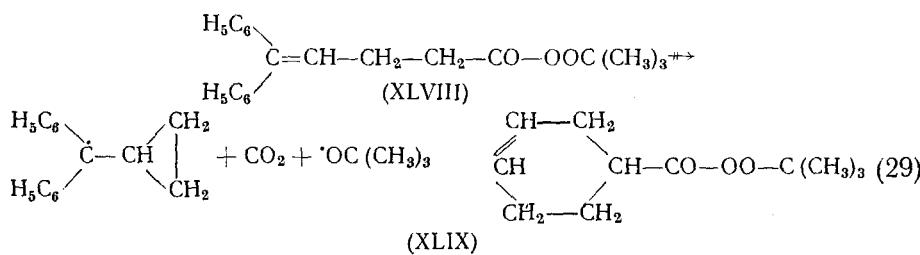
В полярных растворителях, во всяком случае, имела место конкуренция с ионным распадом (см. стр. 1432) или с простым сольволизом. Эфир вызывал индукционный распад⁴⁴.

6. Об участии соседних групп при гомолитической фрагментации перэфириров

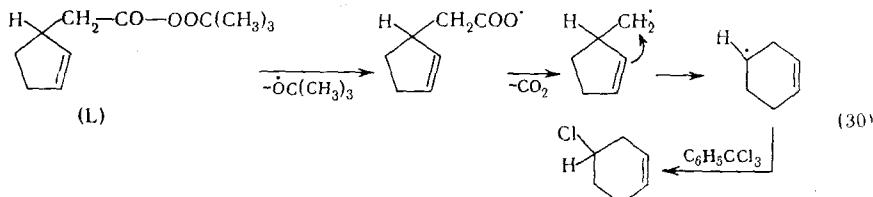
Сильное кинетическое влияние α -заместителей в эфирах перкарбоновых кислот (см. табл. 7 и 9) вызвало вопрос о том, могут ли и β -заместители, как это известно для реакций ионизации, способствовать ускорению радикальной фрагментации. Арильные остатки в β -положении к карбоксильной группе не оказывали влияния на скорость распада^{136, 170, 171}. *Tret.*-бутиловые перэфиры β -фенилпропионовой (XLVIIa), β -антрацен-9-пропионовой (XLVIIb), β -фенилмасляной (XLVIIc), β -фенилизовалериановой (XLVIIId) и β, β, β -трифенилпропионовой (XLVIIe) кислот распадались с почти равной RG ($k_1 = 1,66 - 2,80 \cdot 10^{-4}$ сек⁻¹) при 120° в ароматических растворителях; $\Delta H^\ddagger = 34 - 35$ ккал/моль; $\Delta S^\ddagger = 12 - 14$ кал/моль·град^{136, 170, 171}, и лишь немногим быстрее, чем *tret.*-бутилперацетат. Замещенные *tret.*-бутиловые эфиры β -фенилперизовалериановой кислоты (XLVII f) также почти не отличаются от него. Понижения влияния заместителей от пербензоатов к эфирам β -арилперизовалериановых кислот (XLVII f) следовало ожидать в связи с большим удалением заместителя от реакционного центра. Влияние β -арильных остатков (28), таким образом, исключается, хотя продукты распада *tret.*-бутиловых эфиров β -арилперизовалериановых (XLVII f)^{172, 173} и β, β, β -трифенилперпропионовой кислот были большей частью изомеризованы¹⁷⁴.



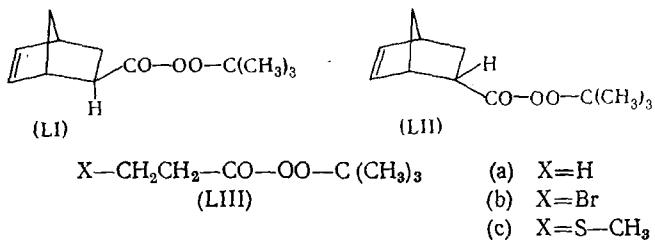
Винильные группы в β -положении к карбоксильной группе перэфириров также не влияют на скорость их распада. Скорость термолиза *tret.*-бутилового эфира 4,4-дифенилпентен-3-перкарбоновой-1 кислоты была лишь на 10% выше, чем для соответствующего насыщенного перэфирира. В кумоле или в присутствии гидрида трибутилолова было выделено только 1 и соответственно 5% циклопропилдифенилметана¹⁷⁵. *Tret.*-бутиловые эфиры циклогексен-4-перкарбоновой (XLIX) и Δ^2 -цикlopентенилперуксусной (L) кислот разлагались лишь при температуре свыше 130°, хотя из последнего, в результате радикальной миграции винильной группы, образуется в кумоле 47% циклогексена, а в бензотрихлориде — 30% 4-хлорциклогексена¹⁷⁶.



При термолизе *трет*-бутиловых эфиров *экзо-* и *эндо*-бицикло-[2, 2, 1]гент-5-ен-2-перкарбоновых кислот (L1) и (LII) также не имело места влияние соседних групп через двойную связь. Оба перэфира распадались с такой же скоростью, как и соответствующие насыщенные соединения или *трет*-бутиловый эфир циклогексанперкарбоновой кислоты¹⁷⁷⁻¹⁷⁹.



Атомы галоида в β -положении могут облегчать радикальное замещение¹⁸⁰⁻¹⁸³. Термолиз *трет.*-бутилового эфира β -бром-перпропионовой кислоты (LIIIb) протекал, однако, без ускорения¹⁸⁴. С другой стороны, Монтгомери и Кордес¹²⁶ при разложении *трет.*-бутиловых эфиров β -замещенных перпропионовых кислот (LIII, X = H, F, Cl, Br, I, CH_3S) обнаружили продукты, которые образуются при расщеплении двух, и соответственно трех связей O—O; C—CO; X—C). Термолиз (LIIIc) протекал в 5 раз быстрее, чем (LIIIA), и прибавление *n*-бутилмеркаптана не сказывалось ни на RG, ни на выходе β -метилтиопропионовой кислоты, CO_2 или этилена. Так как, кроме того, среди продуктов не был обнаружен метилэтилсульфид, для LIIIc следует иметь в виду возможность одновременного расщепления трех связей на стадии, определяющей RG.



7. Одновременное расщепление нескольких связей

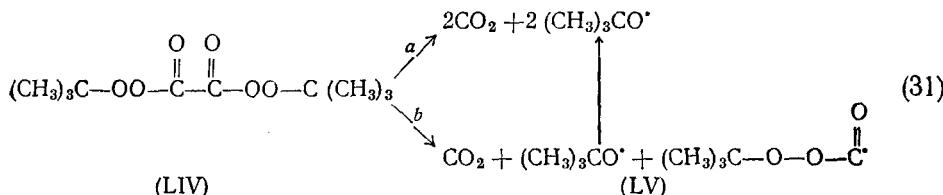
Ярко выраженная тенденция к выделению CO_2 является движущей силой радикальной фрагментации перэфиров. Исходя из этого, Бартлетт исследовал вопрос о том, может ли одновременное образование нескольких молекул CO_2 вызывать дальнейшее понижение энергии активации.

ТАБЛИЦА 10

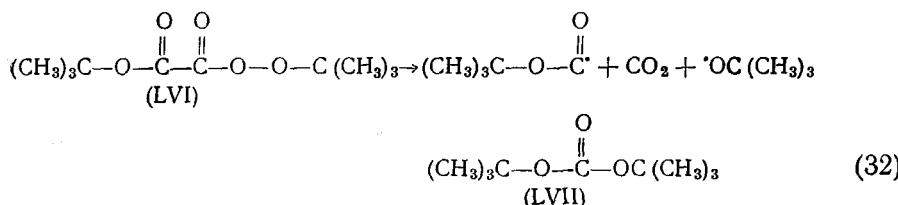
Кинетика термического распада перэфира $R-O-CO-CO-O-O-C(CH_3)_3$ в бензоле 92, 185, 186

R	$k_{\text{OTH}}, 45^\circ$	$\Delta H \neq, \text{ ккал/моль}$	$\Delta S \neq, \text{ кал/град\cdot моль}$
1. $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-$	20,0	25,6	5,1
2. $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	60	24,0	2,5
3. $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$	5,2	26,2	4,6
4. C_2H_5-	3,5	26,9	6,0
5. $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$	2,8	26,6	4,5
6. $p\text{-NO}_2\text{CH}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$	1,0	27,9	6,8

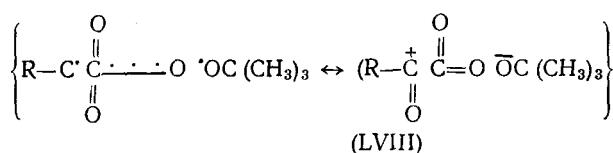
Действительно, ди-*трет.*-бутилпероксалат (LIV) в бензоле или кумоле распадается исключительно быстро (период полураспада 6,8 мин. при 60°) (№ 1, табл. 10) с количественным образованием 2 молей CO₂ и продуктов, образующихся из двух *трет.*-бутоксирадикалов (31)¹⁸⁵. Образование *трет.*-бутилпероксикарбонильного радикала (LV) не удалось доказать с помощью реакции с акцептором, ввиду чего более вероятной является одновременная фрагментация трех связей (путь *a*, 31)⁹³.



С другой стороны, позднее было установлено, что эфиры моно-*трет.*-бутилпероксищавелевой кислоты (например, LVI) распадаются с близкими скоростями при почти идентичных параметрах активации¹⁸⁶ (табл. 10, №№ 2—6). Ди-*трет.*-бутиловый эфир монопероксищавелевой кислоты (LVI) (табл. 10, № 2) пиролизуется в 3 раза быстрее¹⁸⁷ с фрагментацией лишь двух связей (32). При этом в кумоле происходит образование 1,5 молей CO₂ на 1 моль перэфира и 0,4 моля ди-*трет.*-бутилкарбоната (LVII) на 1 моль перэфира. Последний является продуктом первичной рекомбинации радикалов. В случае распада в присутствии гальваниоксила (XVI) продукт (LVII) образуется с тем же выходом, хотя выход CO₂ понижается до 1 моля на моль перэфира¹⁸⁷:



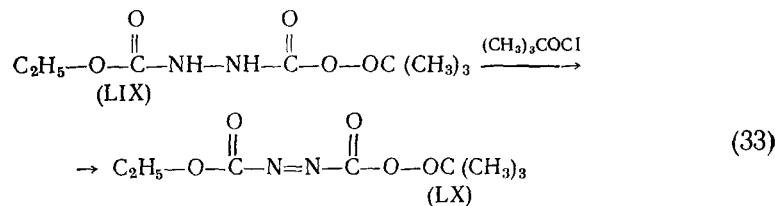
Большую склонность этого перэфира к распаду, вероятно, обусловливает стабильность образующихся в уравнениях (31) и (32) ацильных радикалов¹⁸⁸, а не одновременная фрагментация нескольких связей (31*a*), путь, имеющий, по-видимому, очень неблагоприятную энтропию активации. Полярный эффект (см. разд. IV, 4) также должен способствовать распаду, так как ацильные остатки способны частично нейтрализовать положительный заряд (LVIII). В пользу этого говорит относительная реакционная способность соединений 3, 5 и 6 в табл. 10.



Недавно было высказано предположение, что одновременное расщепление нескольких связей является причиной хемилюминесценции при разложении полухлорида *трет.*-бутилпероксищавелевой кислоты в присутствии сенсибилизаторов^{189—191}.

Моноэтиловый моно-*трет.*-бутиловый пероксиэфир гидразодикарбоновой кислоты (LIX) также разлагается чрезвычайно быстро, однако боль-

шей частью по индуцированному радикально-цепному пути¹⁰⁵. Но когда этот эфир при -96° был окислен *трет.*-бутилгипохлоритом в хлороформе до азоэфира (LX) и затем медленно нагрет, то уже при -45° начиналось выделение CO_2 и азота, сопровождающееся обесцвечиванием добавленного гальвиноксила (XVI)¹⁰⁵. Можно ли объяснить в этом случае высокую склонность к распаду расщеплением нескольких связей — пока не ясно.

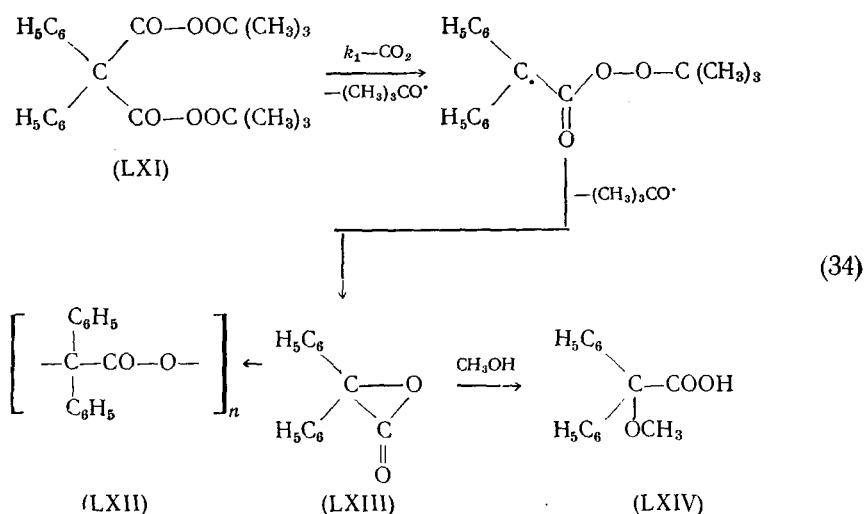


8. Новый тип индуцированного распада

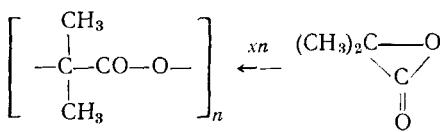
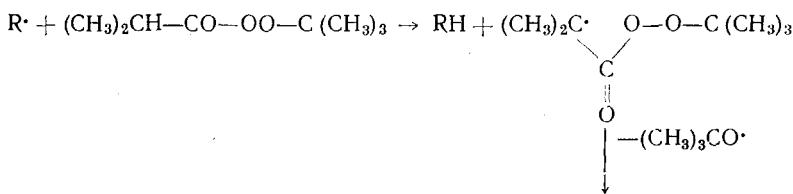
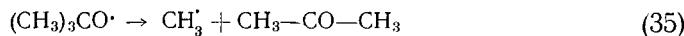
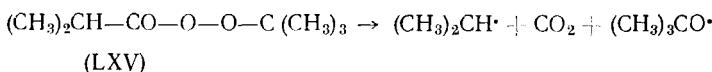
Барлетт и Гортлер подвергли термолизу ди-*трет*.-бутилпероксимальонат (LXI), чтобы выяснить, может ли в этом случае вследствие двойного декарбоксилирования образовываться дифенилкарбен^{117, 121}. В кумоле распад протекал строго по I порядку ($t_{1/2} = 14,6$ мин. при 59°; $\Delta H^\neq = -25,8$ ккал/моль; $\Delta S^\neq = 4,8$ кал/моль·град). Однако наблюдалось образование лишь одного моля CO₂ на моль перэфира. При термолизе в циклогексане не происходило образование 7,7-дифенилноркарана; 90% обоих *трет*.-бутильных остатков было выделено в виде *трет*.-бутанола и ацетона. Остаток состоял из полимерной бензиловой кислоты (LXII) (выход 96%), которая была идентична полученной автоокислением дифенилкетена. Предложен механизм распада, предполагающий на второй стадии образование путем внутримолекулярной S_R 2-реакции пероксидного кислорода α -лактона (LXIII), который спонтанно полимеризуется в полиэфир (LXII)^{117, 121}.

Предположение о промежуточном образовании α -лактона подтверждается реакциями распада в метаноле, при которых образуется α -метоксицифенилуксусная кислота (LXIV).

Протекание внутримолекулярной $S_{R}2$ -реакции с пероксидной связью уже неоднократно прилагалось¹⁹²⁻¹⁹⁴, и автоокисление дифенилкетена могло бы протекать аналогичным образом¹²¹.



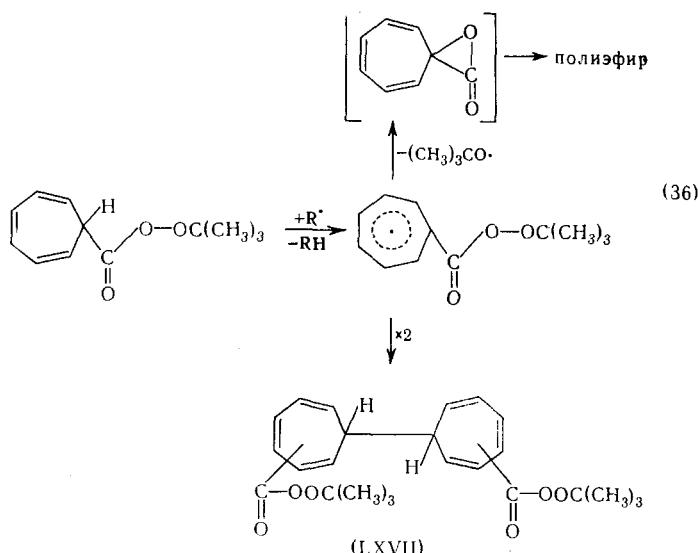
Милос и Голубович при распаде чистого *трет.*-бутилового эфира перизомасляной кислоты (LXV) получили 76% полиэфира (LXVI)¹⁹⁵. Однако при термолизе разбавленного бензольного или кумольного раствора выход полиэфира составлял лишь 14%, и соответственно 7%¹²¹. Бартлет предложил для образования полиэфиров новый тип индуцированного распада (35):



(LXVI)

Такого распада следует ожидать в том случае, когда радикал попадает в окружение, где самым подвижным атомом Н является α -водород перэфира. Этот вид распада является также конкурирующей реакцией для быстро фрагментирующихся перэфиров, так как все факторы, повышающие скорость фрагментации, увеличивают также реакционную способность α -водородного атома. В соответствии с этим при распаде чистого *трет.*-бутилового эфира перифенилуксусной кислоты (XXXIII) наблюдалось образование 15% полиэфира и только 60% CO_2 , в то время как в кумоле выделялось 90% CO_2 ¹²¹. Чрезвычайно лабильный *трет.*-бутиловый эфир 2,4,6-циклогептатриенперкарбоновой кислоты (XXXI) в хлорбензоле также давал довольно большое количество полиэфира, так что выделялось лишь 25—40% CO_2 ¹⁴⁵. Напротив, в циклогептатриене, который сам может быть донором водорода, выделялось уже 82% CO_2 ¹⁴⁵. После проведенного при 25° в хлорбензоле термолиза, кроме того, спектроскопически было доказано, что с выходом 10% образуется значительно более стабильный полиэфир. Вероятно, речь идет о димерном соединении (LXVII), которое, будучи перэфиром винилкарбоновой кислоты^{146—148}, распадалось лишь при температуре выше 100° с образованием CO_2 ¹⁴⁵.

В соответствии с этим Бартлет установил, что *трет.*-бутиловые эфиры, α,β -или γ -циклогептатриенперкарбоновой кислоты являются очень стабильными соединениями¹⁹⁶.

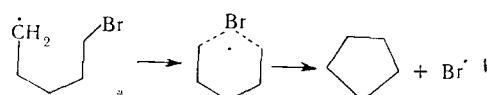


1. Гомолиз О—О-связи является, по-видимому, первичным актом при термическом разложении *трет*-бутиловых перэфиров β -триметилсилилпропионовой²⁵¹ и β -триэтилгермилпропионовой²⁵² кислот. Возникающие при этом ацилокси-радикалы способны декарбоксилироваться, давая радикалы $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2$ и $\text{Et}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2$. Последний радикал может распадаться с образованием этилена и триэтилгермил-радикала, судьба которого окончательно не выяснена. Механизм распада этих перэфиров близок к механизму разложения *трет*-бутилперпропионата, т. е. введение в молекулу последнего триметилсилильной и триэтилгермильной группы существенно не отражается на механизме распада. Реакция перэфира β -триэтилгермилпропионовой кислоты с тетраэтилоловом приводит к аномально низким выходам CO_2 и метана, что указывает на ее скрыто-радикальный механизм²⁵². Аналогично проходит реакция *трет*-бутилпербензоата с тетраэтилоловом²⁷². Напротив, в среде Et_4Ge и Et_4Si декарбоксилируется более половины бензоилокси-радикалов. С гексаэтилдистаннаном *трет*-бутилпербензоат реагирует аналогично диацильным перекисим.

Возможность индуцированного распада перэфиров отмечена в работах^{273–275}.

Разложение *трет*-бутиловых перэфиров *цис*- и *транс*- α -метил- и α -фенилкоричных кислот (кумол, циклогексан, 110°) проходит с первичным разрывом О—O-связи²⁵⁶. Возникающие ацилокси-радикалы преимущественно декарбоксилируются, генерируя замещенные винил-радикалы. Последние отрывают Н от среды, образуя β -метил- и β -фенилстиролы. Соотношение *цис*- и *транс*-олефинов при этом одинаково для обоих стереоизомерных перэфиров. Это показывает, что равновесие между замещенными *цис*- и *транс*-винил-радикалами устанавливается быстрее, чем происходит реакция радикалов с растворителем. Аналогичные результаты были получены и для перэфиров *цис*- и *транс*- α , β -диметилкоричных кислот (см. обзор¹⁴⁷). Напротив, при разложении в тех же условиях перэфиров *цис*- и *транс*- α -бромкоричных кислот соотношение *цис*- и *транс*-олефинов оказалось различным: выход *цис*-олефина из *транс*-перэфира много выше, чем из *цис*-перэфира²⁵⁷. Авторы предлагают схему, согласно которой возникающие при гомолизе О—O-связи ацилокси-радикалы взаимодействуют с растворителем без образования свободных винил-радикалов. Это различие обусловлено, по-видимому, большей стабильностью α -бромциннамилокси-радикала по сравнению с α -метилциннамилокси-радикалом.

Распад *трет*-бутиловых перэфиров гексановой и 6-бромгексановой кислот (циклогексан, 106°) подчинялся кинетическому уравнению 1 порядка с константами соответственно $1,44 \cdot 10^{-5}$ и $1,37 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹ и приводил к образованию продуктов сходного состава²⁷⁶. В продуктах разложения бромзамещенного перэфира не найдено циклопентана; авторы делают вывод, что реакция не имела места.

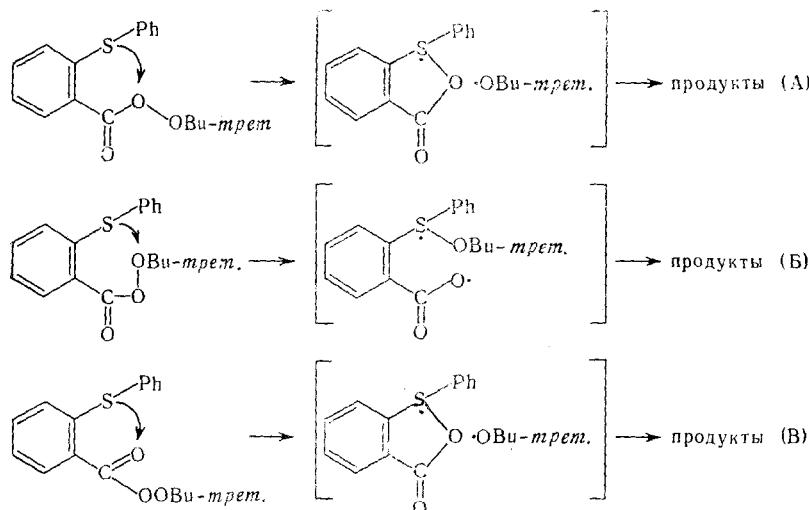


В ряде работ определены активационные параметры гомолиза перэфиров: мезо-дитрет.-бутилперокси-2,3-дифенилсукцината²⁵⁰, моно- и ди-трет.-бутилперэфиров диметилмалоновой кислоты²⁴⁹, перэфиров аллокси- и арилоксиалкановых кислот²⁷⁵, циклического перэфира β -метил- β -фенил- β -пероксипропиолактона²⁷¹, а также перэфиров некоторых ненасыщенных кислот^{238,273,274}. В работе²⁶² приведены периоды полураспада трет.-алкиловых перэфиров фуран- и 5-метилфуранкарбоновой-2 кислот (хлорбензол, 110 и 120°). Разложение этих перэфиров подчиняется уравнению I порядка.

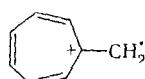
Гомолитический характер распада перэфиров на основе гидроперекисей циклогексанона подтвержден продуктами их взаимодействия с солями зажигной ртути²⁷⁷⁻²⁷⁹, а также их способностью инициировать цепное свободнорадикальное декарбоксилирование ацетата окисной ртути²⁸⁰.

2. В работе²³⁹ показано, что введение в ароматическое ядро трет.-бутилпербензоата электронодонорных заместителей (Cl, MeO) увеличивает скорость распада перэфиров за счет повышения электронной плотности у перекисной группы. Электроноакцепторные заместители (нитрогруппа), напротив, уменьшают скорость распада перэфиров. Незамещенные кумилперакрилат и -перметакрилат распадаются гораздо быстрее, чем соответствующие *p*-хлор-, *p*-бром- и *p*-нитрозамещенные перэфиры²⁷³, причем стабильность *p*-замещенных перэфиров увеличивается в ряду: Br < Cl < NO₂. Распад перечисленных перэфиров проходит по мономолекульному механизму.

Недавно Фишер и Мартин²⁸¹ показали, что разложение трет.-бутилового перэфира о-Фенилмеркаптобензойной кислоты идет преимущественно по механизму (A), тогда как механизмы (B) и (B') менее вероятны:



3. Трет.-бутилпер trifенилацетат распадается в ацетонитриле при 25° более чем в 40 раз быстрее ($k=1,7 \cdot 10^{-4}$ сек⁻¹) трет.-бутилпердифенилацетата; выход CO₂ составляет 95–98%²⁴⁷. Это свидетельствует в пользу гомолитической фрагментации перэфира. В тех же условиях борофторид трет.-бутилпертропилийацетата распадается в 2700 раз быстрее, чем трет.-бутилперфенилацетат²⁸². Характер продуктов разложения, а также наличие индуцированного распада при повышении концентрации перэфира указывают, что и в этом случае происходит гомолитическая фрагментация перэфира, а не его гетеролитический распад. В пользу этого вывода говорит и значительно большая стабильность радикала



по сравнению с бензил-радикалом.

Разложение трет.-бутилперпивалата и его полностью дейтерированного аналога (хлорбензол, 60–74°) описано в работе²⁸³. Изотопный эффект этой реакции очень мал ($k_H/k_D = 1,02$), что также может быть объяснено гомолитической фрагментацией перэфира.

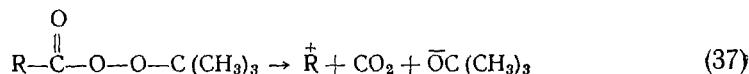
4. Распад *трет.*-бутилового перэфира *p*-метилмеркаптофенилуксусной кислоты (хлорбензол, этилбензол, 90°) идет медленнее ($k=10,7-16,7 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$), чем разложение перэфира *p*-метоксифенилуксусной кислоты²⁸⁴. Скорости распада обоих перэфиров подчиняются σ^+ -соотношению. Авторы объясняют такое различие скоростей распада полярным эффектом в переходном состоянии термолиза.

5. Взаимодействие пероксидикарбонатов с диметиланилином см.^{285,286}. Окисление ароматических соединений пероксидикарбонатами в присутствии катализаторов Фриделя—Крафтса описано в работах²⁸⁷⁻²⁹². Термическое разложение пербензоилалкил(арил)-карбонатов см.^{293,294}. Обзор реакций пероксидикарбонатов и пероксикарбаматов в жидкой фазе дан в работе²⁹⁵. (Дополнение редактора.)

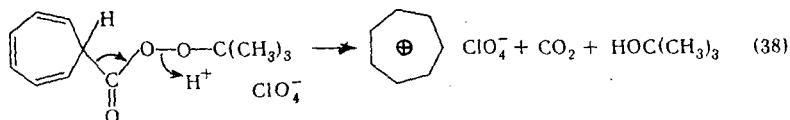
V. ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКИЙ РАСПАД ПЕРЕФИРОВ

1. Ионная фрагментация перэфиров

Переходное состояние при гомолитической фрагментации перэфиров является сильно поляризованным⁸⁷ (см. стр. 1415); таким образом, кажется возможной ионная фрагментация как граничный случай (37). Однако отсутствие метилового и, соответственно, циклопропенилметилового эфиров при разложении *трет.*-бутилового эфира 2,4,6-циклогептатриенкарбоновой кислоты (XXXI) и *трет.*-бутиловых эфиров 2,3-ди-пропил-, соответственно 2,3-дифенилциклопропенилперкарбоновых кислот (XXXII) в метаноле¹⁴⁵ делает ее невозможной (см. стр. 1416).

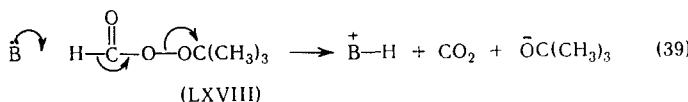


Но если эти перэфиры обработать хлорной кислотой при —20°, то образуются CO₂ *трет.*-бутанол и тропилий-, или соответственно циклопропенийперхлорат^{145, 197, 198}, что лучше всего объясняется ионной фрагментацией (38). Вследствие такой чувствительности к кислотам возникла необходимость проводить синтезы этих перэфиров в присутствии избытка основания^{145, 197}. *Трет.*-бутиловые эфиры муравьиной, *p*-хлорфеноксикусной, 5-экзо-бицикло-[2,2,1]-гептен-1-карбоновой (LI) и ди-*p*-анизилуксусной кислот в этих условиях не выделяли CO₂¹⁴⁵.



В одном случае была описана гетеролитическая фрагментация (37), катализируемая основанием. Распад *трет.*-бутилового эфира надмуравьиной кислоты (LXVIII) катализировался пиридином¹⁹⁹. В то время как при 140° распад, катализируемый основаниями, сопровождается гомолитическим распадом¹⁰¹ (см. стр. 1408), при 90° удается полностью подавить последний¹⁹⁹. Скорость линейно возрастала с полярностью растворителя¹⁹⁹⁻²⁰¹, если в качестве меры полярности использовались значения E_f Димрота¹¹¹ или χR Брокера²⁰¹. Природа катализирующего основания не влияет на эту зависимость²⁰² и бренстедтовский закон катализа выполняется для всех примененных оснований, даже для триэтиламина и 2,6-дигидрина; это показывает, что на основной катализ не влияют стерические препятствия²⁰². В хлорбензоле и *n*-гептане при 90° *трет.*-бутиловый эфир дейтеропермуравьиной кислоты при катализе пиридином распадался в 4,1 раза медленнее, чем не меченный соединение²⁰². В ацетонитриле LiClO₄ вызывал положительный солевой эф-

эффект²⁰². Эти факты были объяснены фрагментацией в соответствии с уравнением (39).

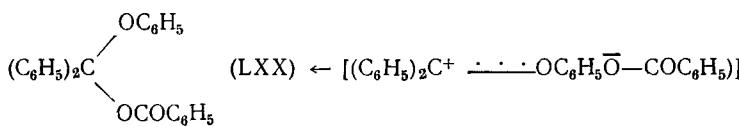
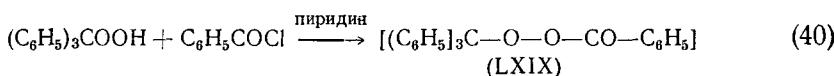


При замораживании разбавленного раствора этого перэфира и пиридина в ксилоле фрагментация протекала неожиданно быстро уже при -70° и следовала I порядку по перэфиру²⁰³. Предполагали, что это вызывается высокой концентрацией основания и эфира в жидких включениях кристалла. При этих условиях изотопный эффект H/D равнялся 9²⁰³.

2. Распад перэфиров по Криге

В 1931 г. Виланд и Майер тщетно пытались получить бензоат гидроперекиси тритила (LXIX). Вместо него они получили бензоат бензофенон-фенилполуацетала (LXX)²⁰⁴.

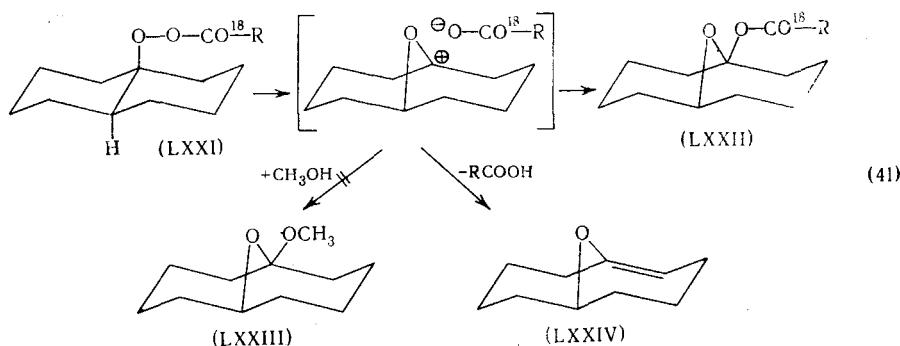
Позднее Криге объяснил этот результат гетеролитическим распадом промежуточно образовавшегося тритилпербензоата (LXIX) по уравнению (40)



Именно так разлагаются бензоат (LXXIa) и ацетат (LXXb) *транс*-9-декалилгидроперекиси), дающие при разложении изомерные эфиры полуацеталей (LXXII)²⁰⁵.

Открытие ионного расщепления перэфиров, которое было использовано Копе и Хольцманом для синтеза производных циклодекана²⁰⁶ и дало возможность осуществить успешный синтез циклодеканола⁴³, привело к заключению, что хотя образование радикалов из эфиров перекисей возможно, в общем преимущественно имеет место ионный распад⁵. *Транс*-9-декалилпертрихлорацетат (LXXIc) не был получен, *p*-нитробензоат (LXXId) может быть получен в чистом виде лишь в очень мягких условиях; он разлагается значительно быстрее пербензоата (LXXIa) и даже перацетата (LXXIb)²⁰⁷. Скорость изомеризации увеличивается с ростом полярности растворителей, но даже в метаноле главным продуктом является бензоат 1,6-эпоксициклоакан-1-ола (LXXIIa), а не метиловый эфир (LXXIII). На основании этих опытов Криге сделал вывод, что причиной изомеризации является «сильная поляризованность пероксидной связи, крайним (не достижимым) состоянием которой было бы образование бензоатиона и катиона, который нес бы положительный заряд на кислороде».

- | | | |
|--|---|---|
| (a) R=C ₆ H ₅ — | (b) R=CH ₃ | (c) R=CCl ₃ — |
| (d) R=p-O ₂ N—C ₆ H ₄ — | (e) R=S—C ₆ H ₄ — | (f) R=C ₆ H ₅ CH ₂ — |



Влияние силы кислоты и природы растворителя Криге считал главным критерием процесса ионизации. Вследствие образования продуктов сольволиза он принял, однако, «что бензоат-ион не отделяется полностью и что перегруппировка происходит в молекуле эфира». Такое описание протекания реакции через ионизацию без диссоциации ионов, которое соответствует современному понятию внутренних ионных пар²⁰⁸, было полностью подтверждено позднейшими количественными исследованиями Бартлетта²⁰⁹, Георинга²¹⁰ и Денни²¹¹.

Скорость разложения (LXXIa) следует I порядку и слабо ускоряется кислотами^{209, 210}.

В качестве побочного продукта было выделено почти 10% 1,6-эпоксициклоцетена-1 (LXXIV) и бензойная кислота, особенно при повышенной

ТАБЛИЦА II

Продукты термолиза *транс*-9-декалилперфенилацетата в различных растворителях в моль/моль перэфира⁴³

Продукт	90° (в этил- бензоле)	50° (в ацето- нитриле)
	0,03	0,38
	—	0,17
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$	0,05	0,21
9-Декалол	0,46	0,12
2- <i>n</i> -Бутилциклогексанон	0,06	0,16
$\Delta^9,10$ -Окталин	0,17	—
CO_2	0,79	0,12
$\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{---C}_6\text{H}_5$	0,29	0,07

ионной паре становится еще более очевидной при разложении *транс*-декалил-9-пербензоата (LXXIa), меченного O^{18} в карбонильной группе. Свыше 98% изотопного кислорода осталось, по-прежнему, в карбонильной группе соединения (LXXIIa)²¹¹. Аналогичные результаты известны для типичных процессов с участием ионной пары в случае тозилат²⁰⁸ и бензоат-сольволиза²¹².

Распад по Криге является всегда возможной конкурентной реакцией гомолиза перэфиров. Поэтому важно знать, когда имеет место тот или

температура и в полярных растворителях. В метаноле при 25° скорость распада замещенных бензоатов *транс*-9-декалингидроперекиси (LXXIe) отвечает уравнению Гамметта с $\rho = +1,34$ ²⁰⁹. Скорость ионизации простого пербензоата (LXXIa) в различных растворителях, а также в смеси метанол — вода подчиняется уравнению Вайнштейна — Грюнвальда при $m = 0,57$ ^{112, 212}.

При разложении эфира декалингидроперекиси в метаноле добавленный посторонний анион не вступает в реакцию, что также свидетельствует против образования свободных ионов. Страгая ориентация зарядов в

иной путь распада, особенно при желании использовать перэфиры в качестве радикальных инициаторов.

В то время, как гомолиз *транс*-9-декалил-пербензоата не может конкурировать с гетеролизом даже в бензole, путь распада *транс*-9-декалил-перфенилацетата (LXXI f) сильно зависит от растворителя (табл. 11).

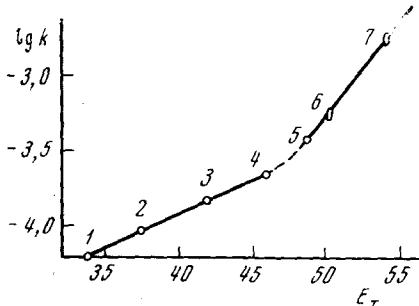


Рис. 3. Зависимость скорости разложения *транс*-9-декалилперфенилацетата от растворителя⁴³: 1 — этилбензол, 2 — хлорбензол, 3 — бензонитрил, 4 — ацетонитрил, 5 — изопропанол, 6 — *n*-бутанол, 7 — метанол

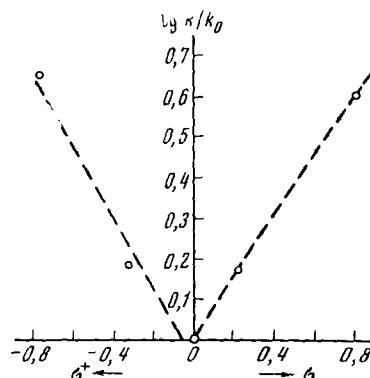


Рис. 4. Соотношение Гамметта для термолова замещенных *транс*-декалил-9-перфенилацетата в ацетонитриле при 50,6°⁴³

В неполярном этилбензоле образуются 9-декалол, 2-*n*-бутилкетон, CO₂, окталин и другие продукты⁴³, типичные для гомолитического распада и образующиеся (также) при действии солей двухвалентного железа на *транс*-9-декалингидроперекись²¹⁴. Напротив, при разложении в ацетонитриле удалось выделить немного более 27% CO₂ и, главным образом, типичные продукты гетеролитического распада⁴³. При разложении в метаноле CO₂ не обнаружено.

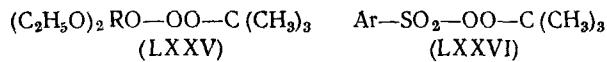
Как при разложении *трет.*-бутилперэфиров, так и в случае декалингидроперекиси при переходе от эфира бензойной кислоты к эфиру фенилуксусной кислоты скорость гомолиза повышается, тогда как скорость ионизации изменяется незначительно.

Пербензоат (LXXIa) распадается в метаноле при 40° со скоростью $k_1 = 3,40 \cdot 10^{-4}$ /сек²⁰⁹, для перфенилацетата (LXXIf) $k_1 = 2,43 \cdot 10^{-4}$ /сек⁴³. Зависимость скорости разложения *транс*-декалил-9-перфенилацетата (LXXIf) от растворителя представлена на рис. 3. В пользу изменения механизма говорит также и тот факт, что крутизна кривой на графике соотношения $\lg k/E_T^{111}$ различна в гомолитической и гетеролитической области⁴³. В метаноле в качестве побочной реакции происходит сольволиз метилового эфира фенилуксусной кислоты. В растворе ацетонитрила электронодонорные и электроноакцепторные заместители вызывают разложение в соответствии с уравнением Гамметта.

Анализы продуктов подтвердили преимущество гомолиза в левой и гетеролиза — в правой части (рис. 4)⁴³.

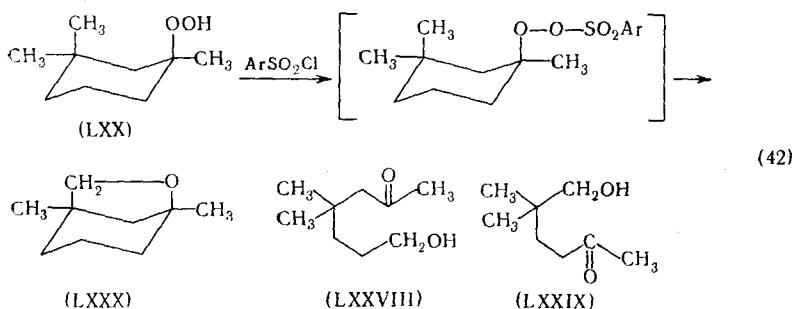
В других случаях также наблюдают переход от гомолиза к гетеролизу, если распад по Криге ускоряется полярностью растворителя или силой кислоты, лежащей в основе перэфира. *Трет.*-бутилперэфиры *p*-нитробензойной^{5, 215}, трифтормуксусной⁴¹ и хлормуравьиной⁴⁴ кислот в полярных растворителях распадаются гетеролитически, а в неполяр-

ных — гомолитически. *Трет.*-бутиловый эфир сукцинимид-*N*-перкарбоновых кислот разлагается в хлорбензоле в основном гетеролитически^{65, 66}. В пользу механизма Криге говорят также характер продуктов разложения *трет.*-бутиловых эфиров пероксимоfosфорной²¹⁶ (LXXV) и и перарилсульфокислот^{102, 212} (LXXVI).

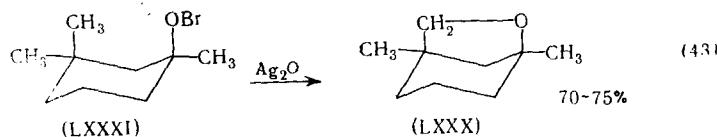


Даже в бензole эфиры персульфокислот^{102, 212} (LXXVI) не могут вызвать полимеризацию стирола. Заместители в ароматическом ядре повышают скорость разложения в метаноле в соответствии с уравнением Гамметта при $\rho = 1,36$ при 45° , аналогично диалкилпербензоатам²⁰⁹ (LXXIe). В смесях метанола, диоксана, ацетона или этанола с водой выполняется соотношение¹¹¹ Вайнштейна — Грюнвальда с $m = 0,59$ ¹⁰². Ионизация *трет.*-бутилпертозилатов в метаноле ускоряется добавлением LiCl, а эфира хлормуравьиной кислоты⁴⁴ в эфире — добавлением LiClO₄. В то время как распад эфиров перкарбоновых кислот по Криге катализируется кислотами²⁰⁹, для персульфонатов¹⁰¹ такой катализ не имеет места^{102, 212}. По-видимому, эти перэфиры слишком слабо основны для протонизации.

При попытке ацилировать 1,3,3- trimетилциклогексилгидроперекись (LXXVII) или ее натриевую соль *p*-нитробензолсульфохлоридом выделяют наряду с нормальными продуктами перегруппировки (LXXVIII) и (LXXIX) также 5—10% циклического эфира (LXXX)^{217, 218}.



p-Нитробензоат гидроперекиси (LXXVII) особенно быстро разлагается в полярных растворителях, причем при разложении в метаноле удалось выделить лишь продукты, типичные для разложения по Криге и не обнаружен циклический эфир (LXXX). Поэтому следует принять, что более сильная поляризация пероксидной связи в персульфонатах вызывает сдвиг реакции в сторону образования эфира. При обработке 1,3,3- trimетилциклогексилгипобромита (LXXXI) окисью серебра с выходом 70—75% образуется эфир (LXXX). Интерпретация этих данных затруднена тем, что циклический эфир образуется и при радикальном распаде тех же гидроперекисей или их эфиров²¹⁸. Для реакции по уравнению (43) был даже предложен радикальный механизм^{219, 220}:



Как же меняется граница между гомолизом и гетеролизом перэфиров при варьировании гидроперекисей? Кинетические и препаративные

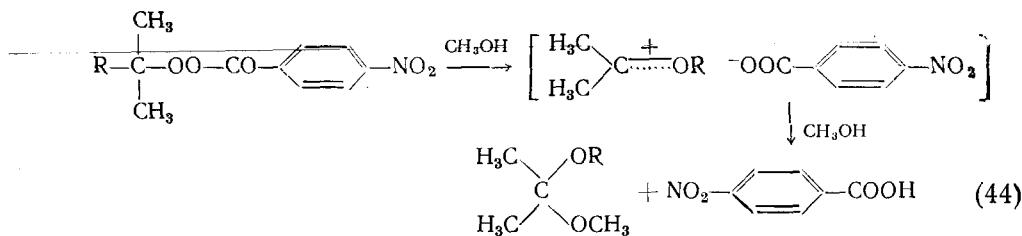
исследования показывают, что изменяющаяся группировка влияет на скорость ионизации^{215, 221}. В табл. 12 приведены скорости ионизации

ТАБЛИЦА 12

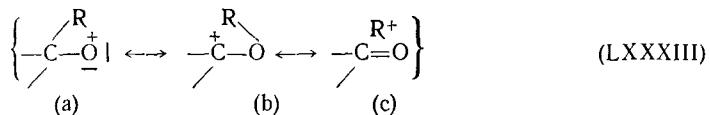
Относительная скорость ионизации перэфиев
 $R(CH_3)_2C-OO-CO-C_6H_4-NO_2-p$ в метаноле при 20° 215

R	CH ₃	C ₂ H ₅	<i>i</i> -проп.	<i>T</i> рет.-бутил	C ₆ H ₅
$k_{\text{OTH}} \text{ } 25^\circ \text{ в CH}_3\text{OH}$	1,0	45	3200	250 000	130 000

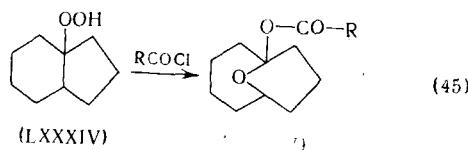
для ряда трет.-эфиров *p*-нитропербензойной кислоты (LXXXI) в метаноле при 25°, меняющиеся в зависимости от группы R трет.-углеводорода. Во всех примерах меняется только R (44).



Одновременно происходит перегруппировка и при этом трет.-алкильный остаток переходит легче, чем первичный. В аналогичной перегруппировке Байера — Виллигера было твердо установлено, что та группа перемещается легче, которая лучше всего может стабилизировать положительный заряд^{30, 31}. В промежуточном состоянии этой перегруппировки до О-секстета наиболее подходит крайняя форма (LXXXIIIc) из-за более прочной π-связи карбонильной группы и наименьшее значение может иметь форма (LXXXIIIa)²²².

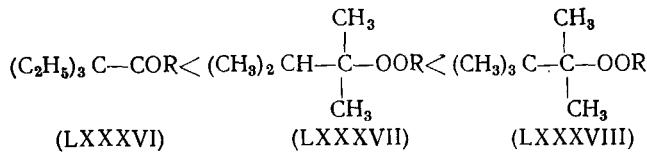


Миграцию втор.-алкильной группы при ионизации транс-9-декалилпербензоата (LXXIa) легко объяснить перегруппировкой Криге, в то время как в случае трет.-бутилпербензоата (VII) должна была бы протекать невыгодная миграция метильной группы. Влияние величины кольца на изомеризацию еще не исследовано. При попытке ацилировать 8-гидринданилгидроперекись (LXXXIV) был выделен лишь эфир (LXXXV).²²³

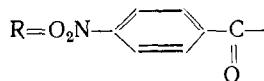


Уже ранние опыты Криге и Дитриха²²⁴ позволили заключить, что нестабильность *p*-нитробензоата триэтилметилгидроперекиси (LXXXVI),

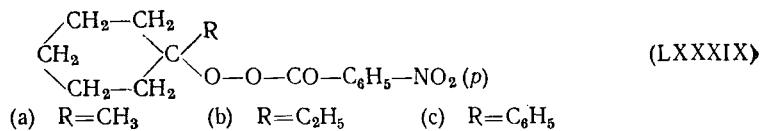
изопропилдиметилгидроперекиси (LXXXVII) и трет.-бутилдиметилметилгидроперекиси (LXXXVIII) увеличивается в ряду:



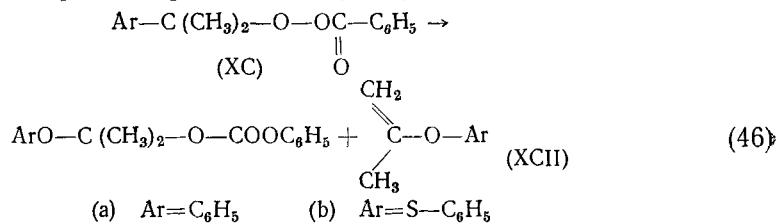
где



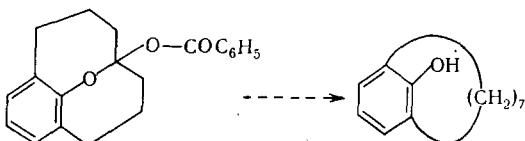
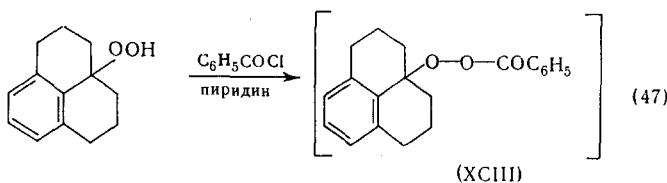
В то время как *p*-нитробензоаты 1-метил- и 1-этилциклогексилгидроперекисей (LXXXIX а и б) легко доступны, соответствующий эфир 1-фенилциклогексилгидроперекиси (LXXXIXс) медленно разлагается уже при 25°²²⁵



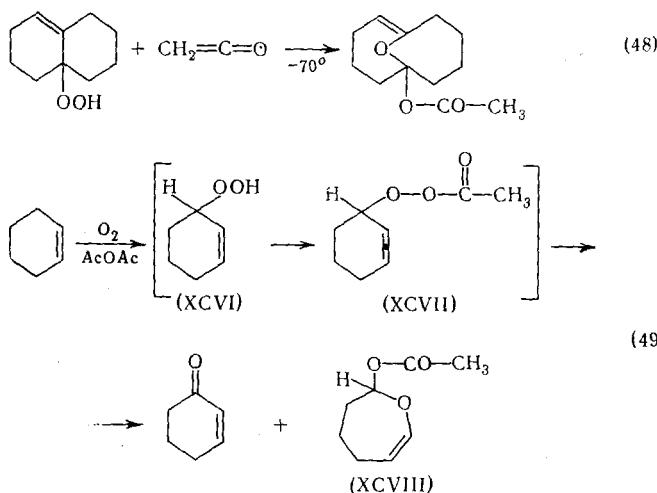
Гетеролитический распад различных эфиров пинангидроперекиси, 1-метилциклогексилгидроперекиси был описан ранее^{226, 227}. Влияние мигрирующей группы проявляется также в легкой ионизации кумилпербензоата (XCa), причем образуются бензоат фенилполуацетала ацетона ($\text{Li}a$) и изопропенилфениловый эфир (XCIIa)^{42, 215}.



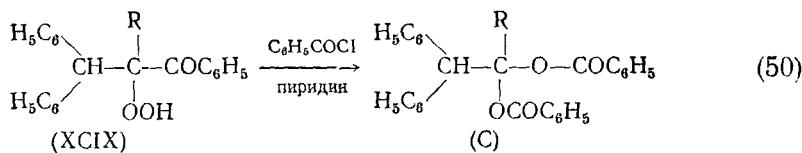
Электронодонорные заместители в арильном остатке (**XCb**) сильно ускоряют ионизацию ($\rho = -5,1$ в уксусной кислоте)²²¹. Трайбс использовал гетеролитическое разложение перэфиров с перемещением арильной группы для получения различных метациклофанов, не выделяя, конечно, самих перэфиров (**XCIII**)²²⁸⁻²³⁰.



Гетеролиз имеет место и в том случае, когда перемещается винильная группа. Гидроперекись Δ^8 -окталина (XCIV)²³¹, легко получающаяся при фотосенсибилизированном окислении 9,10-окталина, при ацилировании *p*-нитро- или 3,5-динитробензоилхлоридом при нормальных условиях²³¹ и даже при обработке кетеном при -70° ²³² образует только изомеризованный эфир (например, XCIV). Автоокисление циглогексена в ацетангириде также приводит, по-видимому, через стадию образования гидроперекиси (XCVI) и перацетата (XCVII), к получению циклогексенона и 3-окса-4-циклогептенилацетата (XCVIII)^{232, 233}.



Ранее была описана²³⁴ изомеризация в процессе бензоилирования α -карбонилгидроперекисей (XCIV) в гем.-диацилоксисоединения (C). Это превращение идет по механизму Криге. Ацильные группы могут стабилизировать положительный заряд, поэтому они должны быть хорошими мигрирующими группами.



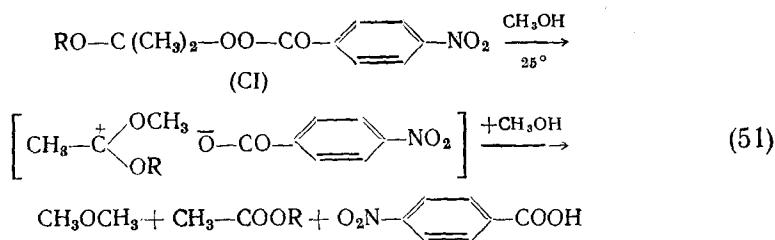
Наконец, следует упомянуть, что перегруппировка Криге наступает тем легче, чем стабильнее образующийся при этом ион карбония. Большую по сравнению с кумилпербензоатом (XCa)³⁹ лабильность тритильтербензоата (LXIX)²⁰⁴ можно объяснить большой стабильностью карбоний-оксониевого иона, образующегося при изомеризации. α -Алcoxигруппы в гидроперекисях повышают RG изомеризации полученных из них

ТАБЛИЦА 13

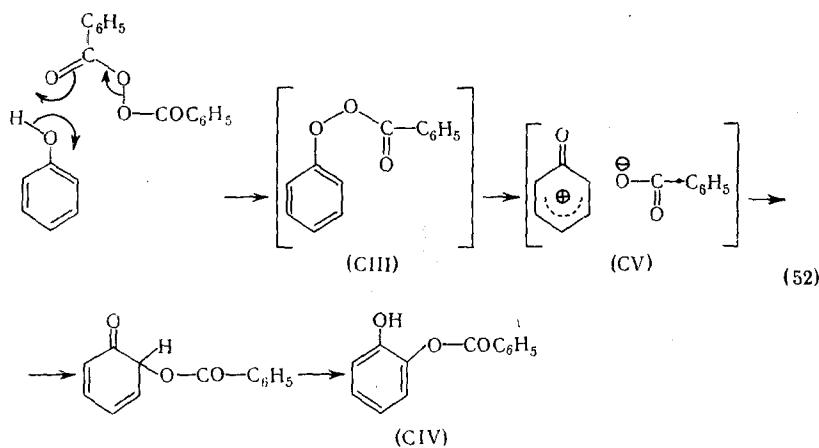
Скорость ионизации перэфиров $R(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{OO}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2(p)$
в метаноле при 25° ²¹⁵

R	CH_3	OCH_3	OC_2H_5
$k_{\text{отн}} 25^\circ \text{ в } \text{CH}_3\text{OH}$	1,0	1300	2100

перэфирыов (CI)²¹⁵. В табл. 13 даны примеры, на которых наблюдали миграцию метильной группы (51)

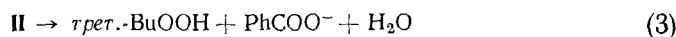
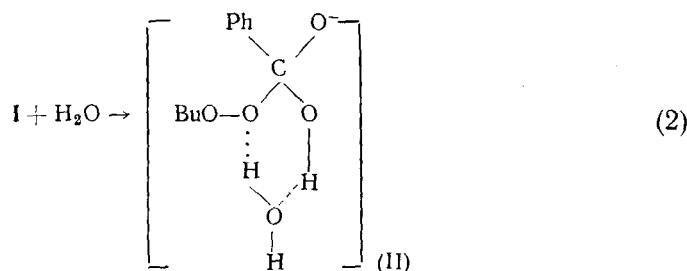
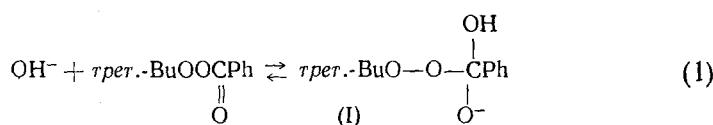


Хотя получение эфиров фенилгидроперекиси запатентовано²⁴, ни фенилгидроперекись, ни ее производные до сих пор не были получены. При реакции фенолов с перекисью бензоила предполагается в качестве промежуточной стадии образование фенилпербензоата (CIII) уравнение (52), разложение которого должно дать пирокатехинмонобензоат (CIV)^{31, 235}. Как ионный, так и радикальный механизмы в данном случае исключаются²³⁵. Для распада перэфирыов первоначально принимали многоцентровый процесс, аналогичный перегруппировке Кляйзена^{31, 235}. В последнее время и для этого случая принимают для объяснения гетеролиз и рекомбинацию ионов в ионной паре (CV)²³⁶. Из перекиси бензоила, меченной O¹⁸ по карбонильной группе, образуется пирокатехин-монобензоат (CIV), содержащий 87% O¹⁸ в карбонильной группе и 13% O¹⁸ в эфирной группе. Многоступенчатый характер этой реакции требует, конечно, многих допущений для интерпретации. С другой стороны, было бы вполне понятно, если бы перэфир (CIII) фенилгидроперекиси или ее производных легко ионизировался, так как при этом возникал бы мезомерно-стабилизирующийся катион. Гомолитическое же разложение фенилгидроперекиси и ее производных должно идти через образование феноксирадикалов



Мы не останавливаемся подробнее на окислении по Байеру — Виллигеру, также идущему через образование перэфирыов и их гетеролиз, так как на эту тему имеются новые обзоры^{30, 31}.

1. Кинетику щелочного гидролиза трет.-бутилпербензоата в водно-метанольных средах изучал Антоновский с сотр.²⁹⁶. Энергия активации гидролиза 8,7 ккал/моль. Авторами предложена схема



Общую скорость процесса лимитирует реакция (2).

Возможность гетеролитического распада кумил-, *p*-хлоркумил- и *p*-бромкумилперакрилатов отмечена в работе ²⁴⁴.

2. Гетеролитическая перегруппировка кумилпербензоатов описана в работах ^{297, 298}. Реакция подчиняется уравнению 1 порядка. Введение в *p*-положение бензольной группы электроноакцепторных заместителей (NO_2 , Br) увеличивает скорость реакции, электронодонорных — уменьшает. Реакция описывается уравнением Гамметта с $\rho=1,21$. Скорость перегруппировки возрастает с увеличением диэлектрической проницаемости среды. В водно-спиртовых растворах, проявляющих специфический эффект сольватации, скорость реакции во много раз выше, чем в растворителях, не дающих этого эффекта.

Склонность к перегруппировке по Криге отмечена в работе ²⁵³ для *трет*.-бутилового перэфира N-сукцинимидкарбоновой кислоты. По гетеролитическому же механизму шел распад *трет*.-алкиловых перэфиров *p*-нитробензойной кислоты в среде метанола, этанола и уксусной кислоты при $15-100^\circ$ ²⁹⁹.

О получении и некоторых превращениях пероксифосфатов см. ³⁰⁰⁻³⁰². (Дополнение редактора.)

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Sosnovsky, S.-O. Lawesson, Angew. Chem., **76**, 218 (1964).
2. J. K. Kochi, H. E. Mains, J. org. Chem., **30**, 1862 (1965).
3. A. v. Baeyer, V. Villiger, Ber., **34**, 738 (1901).
4. R. Griegge, Ber., **77**, 22 (1944).
5. R. Griegge, Forschr. chem. Forsch., **1**, 508 (1950).
6. P. D. Bartlett, R. E. Pincock, J. H. Rolston, W. G. Schindel, L. A. Singger, J. Amer. Chem. Soc., **87**, 2590 (1965).
7. E. T. Kaiser, D. F. Mayers, Tetrahedron Letters, **1965**, 2767.
8. Ch. Walling, M. J. Gibin, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3413 (1965).
9. R. P. Perry, K. P. Seltzer, Mod. Plast., **25**, 134, 218, 220 (1947).
10. H. Winter, Ullmann, Encyklopädie d. techn. Chem., 1962, т. 12, стр. 257.
11. O. L. Magelli, S. D. Stengel, D. F. Doehnert, Mod. Plast., **36**, 135, 140, 144, 172 (1959).
12. O. L. Magelli, S. D. Singel, D. F. Doehnert, Chem. Engng. News, **24**, 25, (1964).
13. M. F. Vaughan, Am. pat. 2734894 (14.2.1956).
14. N. Meger, Пат. ФРГ 1122251 (18.1.1962).
15. M. Watanae, H. Sunahara, Японск. пат. 6625 (1962).
16. W. Hahn, A. Fischer, Makromolek. Chem., **16**, 36 (1955).
17. G. A. Smets, A. Poot, G. L. Duncan, J. Polym. Sci., **34**, 287 (1959).
18. G. Smets, A. Poot, G. L. Duncan, Там же, **54**, 65 (1961).
19. T. Uno, Robunski Kogaku, **17**, 183 (1960).
20. T. Saegusa, M. Nozaki, R. Oda, J. Chem. Soc. (Japan), Ind. Chem. Sect., **57**, 243, 333 (1954).
21. G. Plateau, R. J. Zeitlein, U. S. Dept. Com. Office Techn. Service AD 264250 (1961).
22. A. V. Tobolsky, A. Rembau, J. Appl. Polym. Sci., **8**, 307 (1964).
23. W. Fries, H. Sinner, Пат. ФРГ 1038693 (11.9.1958).

24. P. Miller, Ам. пат. 2481859 (13.9.1949).
25. D. B. Denney, W. F. Goodyear, B. Goldstein, J. Am. Chem. Soc., 83, 1726 (1961).
26. S.-O. Lawesson, N. G. Yang, Там же, 81, 4230 (1959).
27. K. B. Wiberg, B. R. Lowry, T. H. Colby, Там же, 83, 3998 (1961).
28. P. E. Eaton, T. W. Cole, Там же, 86, 3157 (1964).
29. M. J. Goldstein, A. H. Gevirtz, Tetrahedron Letters, 1965, 4417.
30. P. A. Smith, P. Mayo, Molecular Rearrangements, Interscience Publ., 1963, 1, 457.
31. К. Сыркин, И. И. Моисеев, Усп. химии, 29, 193 (1960).
32. E. Schmitz, Three membered Ring Systems with two Hetero Atoms, Adv. in Heterocyclic Chem., Academic Press, N. Y.—London, 1963, 22, стр. 83.
33. A. Padwa, Tetrahedron Letters, 1965, 879.
34. N. A. Milas, D. M. Surgenor, J. Am. Chem. Soc., 68, 642, 643 (1946).
35. A. Rieche, F. Hitz, Ber., 63, 2504 (1930).
36. R. Griegge, Meth. d. Organ. Chemie (Howben-Weyl), Thieme-Verlag 1953, 8/3, 3.
37. A. G. Dacies, Organic Peroxides, 1, Aufl, London, 1961, стр. 58, 114, 115.
38. Э. Хавкинс, Органические перекиси, «Химия», М.—Л., 1964.
39. S. S. Medwedew, E. N. Alexejeva, Ber., 65, 133 (1932).
40. H. Wieland, J. Maier, Ber., 64, 1205 (1931).
41. P. D. Bartlett, R. R. Hiatt, J. Am. Chem. Soc., 80, 1938 (1958).
42. H. Hock, H. Kropf, Ber., 88, 1544 (1955).
43. C. Rüchardt, H. J. Quadbeck-Sieger (неопубликованные данные).
44. P. D. Bartlett, H. Minato, J. Am. chem. Soc., 85, 1858 (1963).
45. K. Ziegler, L. Jakob, H. Wollthan, A. Wenz, Ann., 511, 64 (1934).
46. K. Ziegler, Houben-Weyl, Methoden der organ. Chem., Stuttgart, т. 4/2, стр. 760.
47. J. O. Edwards, R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 84, 16 (1962).
48. N. A. Milas, D. G. Orphanos, R. J. Klein, J. org. Chem., 29, 3099 (1964).
49. R. Hecht, C. Rüchardt, Ber., 96, 1281 (1963).
50. H. A. Staab, W. Rohr, F. Graf, Ber., 98, 1122 (1965).
51. D. Hannan, Ам. пат. 2608570 (28.8.1952).
52. R. E. Paddock, J. Am. Chem. Soc., 86, 1820 (1964).
53. C. Rüchardt, R. Hecht, Ber., 97, 2716 (1964).
54. N. Milas, A. Golubovic, J. Am. Chem., 81, 5824 (1959).
55. N. Milas, A. Golubovic, J. org. Chem., 27, 4319 (1962).
56. H. Wieland, Ber., 54, 2353 (1921).
57. P. S. Starcher, B. Phillips, F. C. Frostick, J. org. Chem., 26, 3568 (1961).
58. H. Esser, K. Rastädtter, G. Reuter, Ber., 89, 685 (1956).
59. Н. М. Лапшин, Б. Н. Морыганов, Г. А. Разуваев, А. В. Рабов, М. Л. Хидекель, Высокомол. соед., 3, 1794 (1961).
60. N. Lederer, O. Fuchs. Пат. ФРГ 10299818 (14.5.1958).
61. E. L. O'Brien, E. M. Beringer, R. B. Mesrobian, J. Am. Chem. Soc., 79, 6238 (1957).
62. E. L. O'Brien, E. M. Beringer, R. B. Mesrobian, Там же, 81, 1506 (1959).
63. C. J. Pedersen, J. org. Chem., 23, 252 (1958).
64. A. G. Davies, K. J. Hunter, J. Chem. Soc., 1953, 1808.
65. E. Hedaya, R. L. Himman, L. M. Kibler, S. Theodoropoulos, J. Am. Chem. Soc., 86, 2727 (1964).
66. T. Koenig, W. Brewer, Там же, 86, 2728 (1964).
67. F. Strain, Пат. США 2374789 (1.5.1945).
68. W. E. Bissinger, W. R. Dial, H. Rudoff, B. J. de Witt, H. C. Stevens, J. H. Langston, J. Am. Chem. Soc., 72, 1254 (1950).
69. L. Horner, E. Jurgens, Angew. Chem., 70, 266 (1958).
70. L. S. Silbert, D. Swern, Analyt. Chem., 30, 385 (1958).
71. L. S. Silbert, D. Swern, Analyt. Chem., 30, 385 (1958).
72. G. H. Foxley, Analyst, 86, 348 (1961).
73. P. D. Bartlett, J. L. Kice, J. Am. Chem. Soc., 75, 5591 (1953).
74. E. Knappe, D. Peteri, Ztschr. Anal. Chem., 190, 386 (1962).
75. W. H. T. Davison, J. Chem. Soc., 1951, 2456.
76. H. A. Огъ, Anal. Chem., 32, 509 (1960).
77. G. J. Minkoff, Proc. Roy. Soc., A 224, 176 (1954).
78. M. L. J. Bernard, Ann. chim., 10, 315 (1955).
79. L. S. P. Silbert, L. P. Witnauer, D. Swern, C. Ricciuti, J. Am. Chem. Soc., 81, 3244 (1959).
80. S. E. Voltz, Там же, 76, 1025 (1954).
81. L. J. Durham, L. Glover, H. S. Mosher, Там же, 82, 1508 (1960).
82. N. Kornblum, H. E. De La Mare, Там же, 73, 880 (1951).

83. G. S. Hammond, L. M. Soffer, Там же, **72**, 4711 (1950).
 84. E. H. Drew, J. C. Martin, T. W. Koenig, Там же, **86**, 1771 (1964).
 85. E. R. Bell, F. F. Rust, W. E. Vaughan, Там же, **72**, 337 (1950).
 86. E. S. Huyser, C. J. Bredeweg, R. M. Van Scoy, Там же, **86**, 2401, 4148 (1964).
 87. P. D. Bartlett, C. Rüchardt, Там же, **82**, 1756 (1960).
 88. Ch. Walling, Free Radicals in Solution, N. Y., 1957, p. 477.
 89. P. D. Bartlett, K. Nozaki, J. Amer. Chem. Soc., **69**, 2299 (1947).
 90. J. E. Leffler, Там же, **72**, 67 (1950).
 91. A. T. Blomquist, A. F. Ferris, Там же, **73**, 3408 (1951).
 92. A. T. Blomquist, A. F. Ferris, Там же, **73**, 3412 (1951).
 93. P. D. Bartlett, E. P. Benzing, R. E. Pincock, Там же, **82**, 1762 (1960).
 94. E. H. Drew, J. C. Martin, Chem. a. Ind., **1959**, 925.
 95. D. B. Denney, G. Feig, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5322 (1959).
 96. C. G. Swain, L. J. Schaad, A. J. Kresge, Там же, **80**, 5313 (1958).
 97. A. T. Blomquist, I. A. Bernstein, Там же, **73**, 5546 (1951).
 98. H. H. Jaffe, Chem. Rev., **53**, 191 (1953).
 99. R. D. Schütz, L. J. Shea, J. Org. Chem., **30**, 844 (1965).
 100. C. G. Swain, W. H. Stockmeyer, J. T. Clarke, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5426 (1950).
 101. R. E. Pincock, Там же, **84**, 312 (1962).
 102. P. D. Bartlett, B. T. Storey, Там же, **80**, 4954 (1958).
 103. P. D. Bartlett, T. G. Taylor, Там же, **83**, 856 (1961).
 104. J. C. Martin, W. G. Bentruide, Chem. a. Ind., **1959**, 192.
 105. W. G. Bentruide, J. C. Martin, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1561 (1962).
 106. D. F. DeTar, A. Hlynky, Там же, **77**, 4411 (1955).
 107. J. W. Wilt, J. Lunquist, J. org. Chem., **29**, 921 (1964).
 108. R. J. Thomson, A. G. Wylye, Proc. chem. Soc., **1963**, 65.
 109. P. D. Bartlett, T. Funahashi, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2596 (1962).
 110. D. L. Tuleen, W. G. Bentruide, J. C. Martin, Там же, **85**, 1938 (1963).
 111. Chr. Reichardt, Angew. Chem., **77**, 30 (1965).
 112. S. G. Smith, A. H. Fainberg, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., **83**, 618 (1961).
 113. S. Winstein, S. Smith, D. Darwish, Там же, **87**, 5511 (1959).
 114. T. W. Koenig, J. C. Martin, J. Org. Chem., **29**, 1520 (1964).
 115. T. W. Koenig, J. C. Martin, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1771 (1964).
 116. P. D. Bartlett, Experientia, Suppl. VII, 275 (1957).
 117. P. D. Bartlett, J. O. Edwards, Peroxide Reaction Mechanisms Interscience, N. Y.—London, 1962.
 118. Б. И. Галибей, А. И. Юрченко, С. С. Иванов, Укр. хим. ж., **29**, 1282 (1963).
 119. J. P. Lorand, Diss. Abstr., **26**, 701 (1965).
 120. M. Trachtmann, G. G. Miller, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4828 (1962).
 121. P. D. Bartlett, L. B. Gortler, Там же, **85**, 1864 (1963).
 122. P. D. Bartlett, D. M. Simons, Там же, **82**, 1753 (1960).
 123. M. Szwarc, J. O. Edwards, Peroxide Reaction Mechanisms, Interscience, N. Y.—London, 1962.
 124. R. C. Petersen, J. org. Chem., **29**, 3133 (1964).
 125. T. W. Koenig, W. D. Brewer, Tetrahedron Letters, 1965, 2773.
 126. Chem. Engng. News, **27**, 52 (1965).
 127. M. J. Goldstein, Tetrahedron Letters, **1964**, 1601.
 128. W. P. Neumann, K. Rübsamen, R. Sommer, Angew. Chem., **77**, 733 (1965).
 129. C. Rüchardt, E. Merz, Tetrahedron Letters, **1964**, 2431.
 130. C. Rüchardt, E. Merz, B. Freudenberg, Там же, **1964**, 3623.
 131. M. J. Goldstein (частное сообщение).
 132. M. J. Goldstein, Tetrahedron Letters, **1964**, 1601.
 133. G. D. Dupre, Ph. D. Thesis, Univ. of Connecticut, 1963.
 134. Ч. Уоллинг. Свободные радикалы в растворе, ИЛ, М., 1960.
 135. H. C. Brown, Y. Okamoto, J. Org. Chem., **22**, 485 (1957).
 136. C. Rüchardt, R. Hecht, Chem. Ber., **98**, 2460 (1965).
 137. L. Pauling, Natur der Chem. Bindung, Weinheim/Bergstr., 1962, стр. 24 и гл. 3.
 138. G. W. Wheland, Resonance in Organic Chemistry, N. Y., 1955, стр. 381.
 139. G. W. Wheland, Adv. Organic Chem., N. Y., 1949, p. 689—710.
 140. C. H. Leigh, A. H. Sehon, M. Szwarc, Proc. Roy. Soc., **A209**, 97 (1951).
 141. A. G. Harrison, P. Kebarle, F. P. Lossing, J. Am. Chem. Soc., **83**, 777 (1961).
 142. J. K. Kochi, D. D. Davis, Там же, **86**, 5264 (1964).
 143. A. Streitwieser, C. Perrin, Там же, **86**, 4938 (1964).
 144. C. Rüchardt, H. Bock (неопубликованные данные).

145. C. Rüchardt, H. Schwarzer, Chem. Ber., **99**, 1861, 1871, 1878 (1966).
146. J. A. Kampmeier, R. M. Fantazier, Chem. Engng. News, **1965**, 113.
147. J. A. Kampmeier, R. M. Fantazier, J. Am. chem. Soc., **88**, 1959 (1966).
148. L. A. Singer, N. P. Kong, Tetrahedron Letters, **1966**, 2089.
149. E. M. Kosower, I. Schwager, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5532 (1964).
150. N. C. Deno, P. T. Groves, G. Saines, Там же, **81**, 5790 (1959).
151. J. D. Roberts, A. Streitwieser, C. M. Regan, Там же, **74**, 4579 (1952).
152. K. Breslow, J. Lockhart, H. W. Chang, Там же, **83**, 2375 (1961).
153. R. Breslow, H. Höver, H. W. Chang, Там же, **84**, 3168 (1962).
154. S. L. Manat, J. D. Roberts, J. org. Chem., **24**, 1336 (1959).
155. J. D. Roberts, Notes on Molecular Orbital Calculations, N. Y., 1962.
156. G. Wincow, M. L. Morrell, W. V. Volland, H. J. Dauben, J. E. Hunter, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3527 (1965).
157. W. G. Bentruede, J. J. Burke, P. McC. Duggleby, Там же, **87**, 1541 (1965).
158. A. Streitwieser, Solvolytic Displacement Reactions McGraw-Hill, 1962, стр. 103.
159. Ch. Walling, Free Radicals in Solutions, 1957, стр. 412.
160. R. F. Bridger, G. A. Russell, J. Chem. Soc., **85**, 3754 (1963).
161. H. Bohme, Ber., **74**, 248 (1941).
162. F. G. Bordwell, G. D. Cooper, H. Morita, J. Am. Chem. Soc., **79**, 376 (1957).
163. C. Rüchardt, H. Bock, I. Ruthardt, Angew. Chem., **78**, 268 (1966).
164. Б. Н. Морыганов, Н. М. Лапшин, Л. М. Салова, Т. А. Плишкина, ЖХХ, **32**, 2632 (1962).
165. F. Strain, Ам. пат. 2374789 (1.5.1945) С. А., **39**, 3010 (1945).
166. F. Strain, W. E. Bissinger, W. R. Dial, H. Rudoff, B. J. DeWitt, H. C. Stevens, J. H. Langston, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1254 (1950).
167. P. D. Bartlett, H. Sakurai, Там же, **84**, 3269 (1962).
168. M. M. Martin, Там же, **83**, 2869 (1961).
169. Вещество взрывоопасно см.⁶⁵.
170. C. Rüchardt, R. Hecht, Tetrahedron Letters, **1962**, 957.
171. M. M. Martin, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1986 (1962).
172. C. Rüchardt, R. Hecht, Chem. Ber., **98**, 2471 (1965).
173. C. Rüchardt, R. Hecht, Tetrahedron Letters, **1962**, 961.
174. W. H. Starnes, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3708 (1963).
175. J. D. Roberts, Abstr. 141. National Meeting Amer. Chem. Soc., **1962**, стр. 8—10.
176. L. H. Slaugh, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1522 (1965).
177. M. M. Martin, D. C. DeJongh, Там же, **84**, 3526 (1962).
178. P. D. Bartlett, R. E. Pincock, Там же, **84**, 2445 (1962).
179. P. D. Bartlett, J. M. McBride, Там же, **87**, 1727 (1965).
180. P. S. Skell, D. L. Tuleen, P. D. Read, Там же, **85**, 2849, 2850 (1963).
181. P. S. Skell, Organic Reaction Mechanisms, The Chemical Society, **19**, p. 131 (1965).
182. W. O. Haag, E. I. Heiba, Tetrahedron Letters, **1965**, 3679, 3683.
183. S. W. Benson, D. M. Golden, K. W. Egger, J. Chem. Phys., **42**, 4265 (1965).
184. Частное сообщение.
185. R. Hiatt, T. G. Taylor, J. Amer. chem. Soc., **87**, 3766 (1965).
186. P. D. Bartlett, R. E. Pincock, Там же, **82**, 1769 (1960).
187. P. D. Bartlett, B. A. Gontarey, H. Sakurai, Там же, **84**, 3101 (1962).
188. U. Schmidt, K. H. Kabitzke, K. Markau, Angew. Chem., **77**, 378 (1965).
189. M. Rauhut и др., Symposium on Chemiluminescence, Durham N. C., 1965, стр. 347.
190. K. D. Gundermann, Angew. Chem., **77**, 573 (1965).
191. M. M. Rauhut, D. Shenan, R. A. Clarke, A. M. Semsel, J. org. Chem., **30**, 3587 (1965).
192. E. R. Bell, F. F. Rust, W. E. Vaughan, J. Am. Chem. Soc., **72**, 337 (1950).
193. F. R. Mayo, A. A. Miller, Там же, **80**, 2480 (1958).
194. Ch. Walling, E. S. Savas, Там же, **82**, 1738 (1960).
195. N. A. Milas, A. Golubovic, Там же, **80**, 5994 (1958).
196. P. D. Bartlett, частное сообщение.
197. C. Rüchardt, H. Schwarzer, Angew. Chem., **74**, 251 (1962).
198. K. Conrow, J. A. Chem. Soc., **87**, 5461 (1959).
199. R. E. Pincock, Там же, **86**, 1820 (1964).
200. K. Dimroth, Munchener Chem. Ges., Мюнхен, 1964.
201. L. G. S. Broker, A. C. Craig, D. W. Heseltine, P. W. Jenkins, L. L. Lindon, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2443 (1965).
202. R. E. Pincock, Там же, **87**, 1274 (1965).
203. P. E. Pincock, T. E. Kiovsky, Там же, **87**, 2072, 4100 (1965).
204. H. Wieland, J. Maier, Ber., **64**, 1205 (1931).
205. R. Griegge, Ber., **77**, 722 (1944).
206. A. C. Cope, G. Holzman, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3062 (1950).
207. R. Griegge, R. Kaspar, Ann., **560**, 127 (1948).

208. S. Winstein, G. C. Robinson, J. Am. Chem. Soc., **80**, 169 (1958).
 209. P. D. Bartlett, J. L. Kice, Там же, **75**, 5591 (1953).
 210. H. L. Goering, A. C. Olson, Там же, **75**, 5853 (1953).
 211. D. B. Denney, D. Z. Denney, Там же, **79**, 4806 (1957).
 212. P. D. Bartlett, B. T. Stogey, Там же, **80**, 4954 (1958).
 213. H. L. Goering, Rec. Chem. Progr., **21**, 109 (1960).
 214. H. E. Holmquist, R. S. Rothrock, C. W. Theobald, B. E. Englund, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5339 (1956).
 215. E. Hedaya, S. Winstein, Tetrahedron Letters, **1962**, 563.
 216. A. Rieche, G. Hilgetag, G. Schramm, Angew. Chem., **71**, 285 (1959).
 217. E. J. Corey, R. W. White, J. Am. Chem. Soc., **80**, 6686 (1958).
 218. R. A. Sneen, N. P. Matheny, Там же, **86**, 3905, 5503 (1964).
 219. M. Akhtar, P. Hunt, P. B. Dewhurst, Там же, **87**, 1807 (1965).
 220. G. Smolinsky, B. I. Feuer, J. Org. Chem., **30**, 3216 (1965).
 221. K. Nelson, v. S. Winstein, T. G. Taylor, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3747 (1955).
 222. J. A. Berson, S. Suzuki, Там же, **81**, 4088 (1959).
 223. R. Criegee, H. Zogel, Ber., **84**, 215 (1951).
 224. R. Criegee, H. Dietrich, Ann., **560**, 135 (1948).
 225. H. Kwart, R. T. Keen, J. Am. Chem. Soc., **81**, 943 (1959).
 226. H. Francois, G. Bex, R. Lalonde, Bull. Soc. chim. France, **1963**, 833.
 227. H. Francois, G. Bex, R. Lalonde, Там же, **1965**, 3698, 3702, 3705.
 228. W. Trieb, G. Mann, Ber., **91**, 1910 (1958).
 229. W. Trieb, E. Heyne, Ber., **94**, 1915 (1961).
 230. W. Trieb, J. Thormer, Ber., **94**, 1925 (1961).
 231. G. O. Schenck, K.-H. Schulte-Elte, Ann., **618**, 185 (1958).
 232. R. F. Naylor, J. Chem. Soc., **1945**, 244.
 233. H. J. Shine, R. H. Snyder, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3064 (1958).
 234. R. Schöllner, J. Weiland, M. Muchlstädt, Ztschr. Chem., **3**, 390 (1963).
 235. Ch. Walling, R. B. Hodgdon, J. Am. Chem. Soc., **80**, 228 (1958).
 236. L. B. Denney, D. Z. Denney, Там же, **82**, 1389 (1960).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА *

237. Г. А. Носаев, Т. В. Рейзвих, Высокомол. соед., **6**, 2046 (1964).
 238. Г. А. Носаев, О. Н. Романцова, Там же, **8**, 16 (1966).
 239. Г. А. Носаев, Р. Н. Степанова, Пласт. массы, **1963**, № 3, стр. 7.
 240. В. Д. Енальев, В. В. Зайцева, Ю. С. Садовский, Т. Н. Садовская, А. Н. Сорокина, Укр. хим. ж., **31**, 834 (1965).
 241. K. W. Doak, M. Egchak, мл., R. M. Douglas, Бельг. пат. 643980 (1964); C. A., **65**, 825b (1966).
 242. Neth. Appl., 292959 (1965); C. A., **64**, 3717d (1966).
 243. W. A. Strong, Ind. Eng. Chem., Product Research and Development, **3**, 264 (1964).
 244. Т. И. Юрженко, В. А. Пучин, С. А. Воронов, ДАН, **164**, 1335 (1965).
 245. В. Л. Антоновский, О. К. Ляшенко, ЖПХ, **40**, 243 (1967).
 246. O. Leminger, J. Pokorná, M. Farsky, Чехосл. пат. (1966); C. A., **65**, 13617g (1966).
 247. J. P. Lorand, P. D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3294 (1966).
 248. Neth. Appl. 6517062 (1966); Chem. Abstr., **65**, 20017f (1966).
 249. L. B. Gortler, M. D. Salzman, J. Org. Chem., **31**, 3821 (1966).
 250. L. M. Bobroff, L. B. Gortler, D. J. Sahn, H. Wieland, **31**, 2678 (1966).
 251. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, Т. Н. Бревнова, ДАН, **163**, 1389 (1965).
 252. Н. С. Вязанкин, Т. Н. Бревнова, Г. А. Разуваев, ЖОРХ, **37**, 2334 (1967).
 253. E. Hedaya, R. L. Hinman, V. Schmaker, S. Theodoropoulos, L. M. Kyle, J. Am. Chem. Soc., **89**, 4875 (1967).
 254. E. T. Kaiser, D. F. Mayers, Tetrahedron Letters, **1965**, 2767.
 255. Ю. А. Ольдекоп, Л. А. Чуркина, Н. П. Войтова, ЖОРХ, **3**, 1383 (1967).
 256. L. A. Singer, N. P. Kong, J. Am. Chem. Soc., **88**, 5213 (1966).
 257. L. A. Singer, N. P. Kong, Tetrahedron Letters, **1967**, 643.
 258. А. Е. Батог, А. Н. Сорокина, В. Д. Енальев, М. К. Романцевич, Укр. хим. ж., **30**, 954 (1964).
 259. Т. И. Юрженко, В. Н. Носаи, В. А. Осецкая, ЖОРХ, **3**, 1705 (1967).
 260. В. С. Гаркуша-Божко, Ю. Е. Бочарова, А. Е. Батог, М. К. Романцевич, Укр. хим. ж., **32**, 1315 (1966).
 261. Н. З. Падалка, В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, ЖОРХ, **3**, 1739 (1967).
 262. А. Н. Сорокина, А. Е. Батог, М. К. Романцевич, ЖОРХ, **1**, 2050 (1965).

* Составлена редактором перевода.

263. Т. И. Юрженко, В. А. Пучин, М. Р. Виленская, Авт. свид. СССР 175950 (1965); Бюлл. изобр., 1965, № 21, 16.
264. В. А. Пучин, В. А. Осецкая, Т. И. Юрженко, Л. П. Мамчур, ЖОрХ, 3, 1168 (1967).
265. Ю. А. Ольдекоп, К. Л. Мойсейчук, Авт. свид. СССР 146739 (1962); Бюлл. изобр., 1962, № 9, стр. 17.
266. Ю. А. Ольдекоп, К. Л. Мойсейчук, А. Н. Севченко, И. П. Зятьков, ДАН, 139, № 17 (1961).
267. Ю. А. Ольдекоп, К. Л. Мойсейчук, ЖОрХ, 1, 1984 (1965).
268. Ю. А. Ольдекоп, К. Л. Мойсейчук, Весні АН БССР, сер. хім. науок, 1967, 121.
269. Ю. А. Ольдекоп, К. Л. Мойсейчук, Там же, 1968 (в печати).
270. В. Л. Антоновский, О. К. Ляшенко, Кинетика и катализ, 7, 767 (1966).
271. F. D. Greene, W. Adam, G. A. Knudsen, мл. J. Org. Chem., 31, 2087 (1966).
272. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, Т. Н. Бревнова, ЖОХ, 35, 2033 (1965).
273. Т. И. Юрженко, В. А. Пучин, О. Е. Бойсан, ДАН УССР, 1966, 920.
274. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, О. Е. Бойсан, Л. М. Апарович, Укр. хим. ж., 33, 478 (1967).
275. D. R. Dixon, A. Rajaczkowski, Chem. Commun., 1966, 337.
276. W. S. Trahanovsky, M. R. Doyle, J. Org. Chem., 32, 146 (1967).
277. Ю. А. Ольдекоп, Н. А. Майер, В. Н. Пшеничный, ЖОХ, 34, 317 (1964).
278. Ю. А. Ольдекоп, Н. А. Майер, В. Н. Пшеничный, ЖОХ, 35, 904 (1965).
279. Ю. А. Ольдекоп, Н. А. Майер, В. Н. Пшеничный, ЖОХ, 36, 1408 (1966).
280. Ю. А. Ольдекоп, Н. А. Майер, ЖОХ, 30, 275 (1960).
281. T. H. Fisher, J. C. Martin, J. Am. Chem. Soc., 88, 3382 (1966).
282. G. R. Jurch, T. G. Graylog, Там же, 88, 5228 (1966).
283. T. Koepig, R. Wolf, Там же, 89, 2948 (1967).
284. C. Rückardt, H. Böck, Chem. Ber., 100, 654 (1967).
285. Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, Л. Н. Макарова, Д. М. Яновский, ЖОрХ, 1, 79 (1965).
286. J. C. Stapo, J. Org. Chem., 31, 3615 (1966).
287. Г. А. Разуваев, Н. А. Карташова, Л. С. Богуславская, ЖОрХ, 1, 1927 (1965).
288. P. Kovacic, M. E. Kurz, Chem. Commun., 1966, 321.
289. P. Kovacic, M. E. Kurz, J. Org. Chem., 31, 2011 (1966).
290. P. Kovacic, M. E. Kurz, J. Am. Chem. Soc., 88, 2068 (1966).
291. P. Kovacic, M. E. Kurz, J. Org. Chem., 31, 2459 (1966).
292. M. E. Kurz, P. Kovacic, J. Am. Chem. Soc., 89, 4960 (1967).
293. V. A. Dodonov, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1965, 2459.
294. Г. А. Разуваев, В. А. Додонов, Т. И. Старостина, ЖОрХ, 2, 857 (1966).
295. Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, В. А. Додонов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 11, 202 (1966).
296. В. Л. Антоновский, М. М. Бузланова, З. С. Фролова, Кинетика и катализ, 8, 671 (1967).
297. Н. В. Яблокова, В. А. Яблоков, В. А. Шушунов, Там же, 7, 165 (1966).
298. Н. В. Яблокова, В. А. Яблоков, А. В. Бадянова, Там же, 8, 49 (1967).
299. E. Nedaya, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., 89, 1661 (1967).
300. Т. И. Юрженко, Б. И. Каспрук, ДАН, 168, 113 (1966).
301. G. Sosnovsky, E. N. Zare, Chem. a Ind., 1966, 628.
302. G. Sosnovsky, E. N. Zare, Там же, 1967, 1297.

Институт органической химии
Мюнхенского университета, ФРГ