

УДК 541.515

ХИМИЯ АЦИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В РАСТВОРЕ

М. Г. Виноградов и Г. И. Никишин

Статья обобщает известные методы генерирования ацильных радикалов и их реакции в растворе. Обсуждается влияние стабилизирующих и полярных факторов на реакционную способность ацильных радикалов, ориентацию их присоединения к ненасыщенным молекулам. Рассмотрены особенности реакций с участием ацильных радикалов, инициируемых различными методами (при помощи перекисей, УФ-, γ -облучения и пр.). Большое внимание уделено роли ацильных радикалов в цепных процессах, лежащих в основе новых методов синтеза карбонильных соединений.

Библиография — 266 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

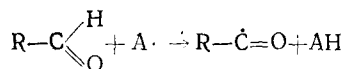
I. Введение	1960
II. Методы генерирования ацильных радикалов	1961
III. Присоединение ацильных радикалов по кратным связям	1968
IV. Декарбонилирование	
V. Фотохимические процессы миграции ацильных радикалов	1982
VI. Фотоинициируемые реакции диспропорционирования	1987
VII. Прочие реакции	1989

I. ВВЕДЕНИЕ

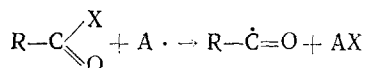
Ацильные радикалы принадлежат к числу наиболее простых карбониевых радикалов. В 1949 г. Караш¹ предложил метод их генерирования из альдегидов при помощи перекисей и УФ-облучения. В последующие 20 лет выполнены многочисленные исследования по реакционной способности ацильных радикалов, изучалась их роль в жидкофазных гомолитических процессах. Благодаря легкости образования ацильных радикалов в растворе они находят все более широкое применение в органическом синтезе.

В настоящее время существует шесть основных методов генерирования ацильных радикалов в растворе:

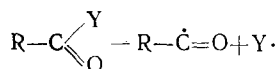
1. Гомолитический отрыв водорода от альдегидов:



2. Гомолитический отрыв галоида от галоидангидридов:

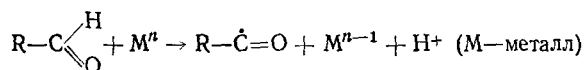


3. Термическая, фотолитическая или радиолитическая диссоциация кетонов и производных карбоновых кислот:

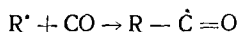


(Y — алкил или функциональная группа).

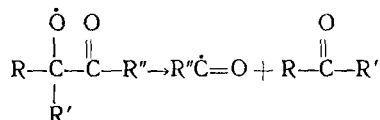
4. Одноэлектронное окисление альдегидов:



5. Присоединение окиси углерода к алкильным радикалам:



6. Превращения более сложных радикалов, например:



Радикалы $R-\dot{\text{C}}=\text{O}$ легко присоединяются по кратным углерод-углеродным связям, а также по связям $>\text{C}=\text{O}$, $>\text{C}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{N}-$ и др. При повышенных температурах они теряют окись углерода, превращаясь в алкильные радикалы. Многие фотоперегруппировки и реакции фотораспада альдегидов, кетонов, производных карбоновых кислот протекают с участием ацильных радикалов.

Радикалы $R-\dot{\text{C}}=\text{O}$, генерируемые в растворе, обычно идентифицируют на основании продуктов их дальнейших превращений. Вследствие малого времени жизни ацильных радикалов в жидкой фазе их спектры ЭПР²⁻⁵ удалось получить лишь при низких температурах (в замороженном состоянии).

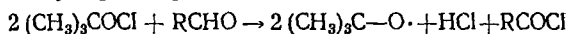
В настоящем обзоре рассмотрены работы по методам генерирования и реакциям ацильных радикалов, опубликованные до 1970 г.

II. МЕТОДЫ ГЕНЕРИРОВАНИЯ АЦИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

1. Из альдегидов

Для генерирования ацильных радикалов из альдегидов чаще всего используют соединения, легко подвергающиеся термической диссоциации (органические перекиси, азосоединения и пр.), кислород, соли металлов переменной валентности. Ацильные радикалы получают также прямым воздействием на альдегиды УФ- или γ -облучения.

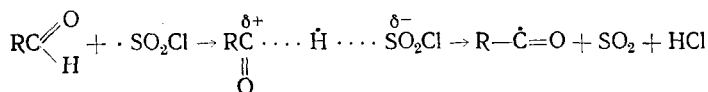
Изучена относительная активность различных альдегидов в реакции отрыва атома водорода *трет.*-бутоксильными радикалами⁶⁻⁸. В качестве источника последних использовался *трет.*-бутилгипохлорит. Реакция имеет цепной механизм. Зарождение цепи осуществляется, вероятно, в результате тримолекулярной реакции:



Отщепление атома водорода от CH_3CHO радикалом $(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot$ происходит в 4,3 раза, а от $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ — в 3,4 раза легче, чем от циклогексана⁶. *м.*-, *р.*-Нитробензальдегиды не реагируют с $(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$ ⁷, что обусловлено электрофильным характером *трет.*-бутоксильных радикалов. В данном случае полярный фактор способствует увеличению энергии активации, благодаря чему затрудняется отрыв атома водорода⁶. Вероятно по той же причине пербензоатные радикалы в несколько раз легче отщепляют водород от *п.*-масляного альдегида, чем от бензальдегида⁹.

Методом конкурирующих реакций определена относительная реакционная способность замещенных бензальдегидов в реакции с хлористым сульфуром, инициируемой перекисью бензоила. Ароильные ра-

дикалы генерируются в результате атаки альдегида радикалом $\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$ ¹⁰⁻¹². Полученные значения коррелируются уравнением Гамметта ($\rho = -0,48$). Влияние заместителей определяется ролью полярных факторов в переходном состоянии ¹²:



Относительную реакционную способность замещенных бензальдегидов в реакции с радикалами $\cdot\text{CCl}_3$ определены Ли ¹³. Значение ρ в этом случае равно $-0,74$. Кинетический изотопный эффект при замене $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ на $\text{C}_6\text{H}_5\text{CDO}$ имеет величину 2,4 при 80° . В качестве источника $\cdot\text{CCl}_3$ применяли BrCCl_3 . В работах ^{14, 15} сравнивается реакционная способность $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ и других доноров водорода по отношению к радикалам $\cdot\text{CCl}_3$ ¹⁴ $\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ ¹⁵. В табл. 1 приведены значения активностей С—Н-связей в реакции отрыва водорода некоторыми радикалами.

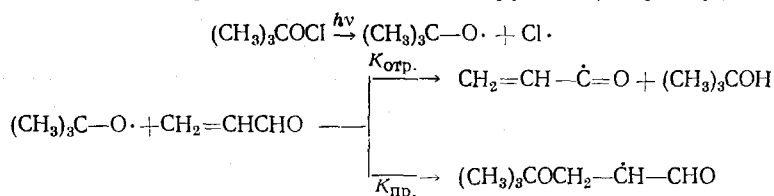
ТАБЛИЦА 1

Относительная активность различных С—Н-связей в реакциях отрыва атома водорода

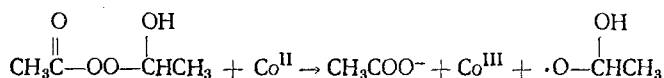
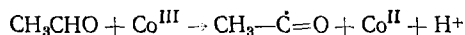
Радикал	Соединение				Ссылки на литературу
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	CH_3CHO	циклогексан	
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}\cdot$	1	12,8	16,1	0,16	6
$\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$	1	9,7	—	2,9	11
$\cdot\text{CCl}_3$	1	58	—	—	14

α, α' -Азо-бис(изобутират) — распространенный инициатор многих гомолитических процессов — оказался малоэффективным для генерирования ацильных радикалов из алифатических альдегидов ¹⁶: только 15—20% общего количества радикалов $\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOCH}_3$, образующихся при распаде азосоединения, отнимают водород от альдегида, а остальные рекомбинируют или присоединяются по азогруппе инициатора.

При атаке акролеина трет.-бутоксильными радикалами преобладает реакция отрыва водорода от альдегидной группы ($K_{\text{отр.}}/K_{\text{пр.}} \geq 18$) ⁸:

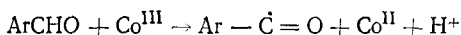


Генерирование ацетильных радикалов имеет место в цепном процессе каталитического окисления ацетальдегида кислородом (катализатор — соль кобальта) ¹⁷⁻¹⁹. В развившейся реакции определяющую роль в иницировании цепи играют следующие элементарные стадии ¹⁹:



Радикал $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{O}\cdot$ далее отщепляет водород от альдегида, в результате возникает $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}=\text{O}$.

На основании изучения кинетики окисления ароматических альдегидов гидратированными ионами кобальта в водном ацетонитриле предложен механизм этой реакции с промежуточным образованием ароильных радикалов²⁰.

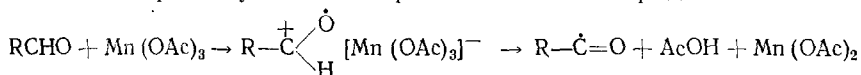


При окислении ArCDO наблюдался кинетический изотопный эффект, равный 2,3 при 10°. Следовательно, стадией, лимитирующей скоростью процесса, является разрыв связи $\text{C}-\text{H}(\text{D})$ в альдегидной группе²⁰.

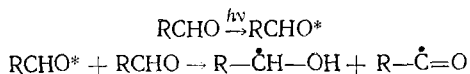
Радикалы $\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{C}}=\text{O}$ получены при окислении $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ перхлоратом Ce^{IV} в 85%-ной уксусной кислоте²¹. В качестве акцептора $\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{C}}=\text{O}$ использован акрилонитрил. Каждая молекула образующегося полиакрилонитрила содержала одну бензоильную группу.

Свободнорадикальные частицы, вероятнее всего $\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{C}}=\text{O}$, генерируются при окислении бензальдегида хромовой кислотой²² и хромил-ацетатом²³. В первом случае радикалы возникают лишь после появления в растворе Cr^{IV} , который, очевидно, и ответствен за их образование.

В отличие от ароматических альдегидов, алифатические альдегиды окисляются ионами переходных металлов в водной среде в виде гидратированной^{24, 25} или енольной²⁶ форм. В этих случаях генерируются, как можно предполагать, радикалы алкоксильного типа. Недавно предложен способ получения ацильных радикалов взаимодействием алифатических альдегидов с триацетатом марганца в отсутствие растворителя или в ледяной уксусной кислоте²⁷. Эта реакция протекает, по мнению авторов, через стадию промежуточного образования катион-радикала²⁸:



При УФ-облучении альдегидов ацильные радикалы возникают в результате вторичных реакций возбужденных молекул. Первичные процессы, происходящие при фотолизе альдегидов, изучены достаточно хорошо²⁹. Для большинства альдегидов низшее возбужденное состояние соответствует $n-\pi$ -переходу (т. е. переходу одного из несвязывающих $2p$ -электронов атома кислорода на разрыхляющую π -орбиталь карбонильной группы). Поскольку альдегиды, как и кетоны, в $n-\pi$ -возбужденном состоянии обладают свойствами свободных радикалов с неспаренным электроном на атоме кислорода³⁰, они способны отрывать водород от других молекул альдегида, при этом образуются свободные ацильные радикалы:



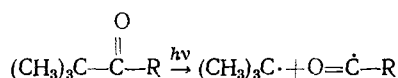
Распад возбужденных молекул альдегида непосредственно на $\text{R}-\dot{\text{C}}=\text{O}$ и атом водорода хотя и наблюдался в условиях импульсного фотолиза, тем не менее он не играет существенной роли в фотолитических реакциях²⁹.

Следует отметить, что применение УФ-облучения для генерирования $\text{R}-\dot{\text{C}}=\text{O}$ из альдегидов часто вызывает нежелательные побочные процессы, например, распад молекулы альдегида с образованием олефина (распад типа II по Норришу)²⁹ или полимеризацию альдегида до циклического тримера^{31, 32}.

γ -Облучение применяли для генерирования ацильных радикалов в реакциях свободнорадикального присоединения альдегидов к алкенам-1 (гл. III). Изучение γ -радиолиза пропионового альдегида показало, что этот процесс имеет цепной характер³³.

2. Из кетонов

Наиболее распространенный метод генерирования ацильных радикалов из кетонов — УФ-облучение. Фотолизу кетонов посвящено большое число работ^{29, 34–38}. На направление фотолитического распада кетонов, как и альдегидов, большое влияние оказывает их строение. *n*-Метилалкилкетоны, такие, как метилпропилкетон и метилбутилкетон, при УФ-облучении в жидкой фазе распадаются исключительно по типу II, т. е. на ацетон и олефин (соответственно этилен и пропилен)³⁹. Такой распад (через циклическое переходное состояние) легко претерпевают и другие кетоны, имеющие атомы водорода в γ -положении. Ацильные радикалы преимущественно возникают при УФ-облучении алифатических кетонов, не содержащих атомов водорода в γ -положении, например, *трет*-бутилалкилкетонов^{39, 40}. Их расщепление происходит в соответствии с правилом образования наиболее стабильного алкильного радикала (в данном случае *трет*-бутильного):

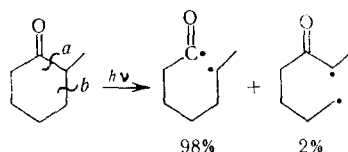


Цис-транс-изомеризация гексен-4-она-2 также протекает с гомолитическим расщеплением С—С-связи, соседней с карбонильной группой⁴¹. Радикалы $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}=\text{O}$, генерируемые в этом процессе, присоединяются по кратной связи (если фотолиз ведут в присутствии алкена), а бутильные радикалы рекомбинируют, давая изомерные октадиены.

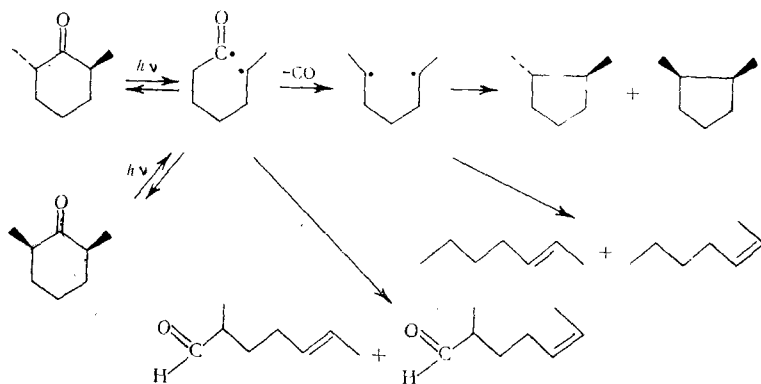
Показано, что ацильные радикалы наряду с водородом, алкильными и α -оксоалкильными радикалами получаются при жидкофазном радиолизе простых алифатических кетонов (ацетона⁴², метилэтилкетона⁴³ и диэтилкетона⁴³).

Известно большое число реакций фоторасщепления циклических кетонов с образованием непредельного альдегида или кетона, формально представляющих собой продукты внутримолекулярного диспропорционирования промежуточных ацил-алкильных бирадикалов. Тем не менее вопрос о том, действительно ли возникают свободные радикалы при фотолизе циклических кетонов, до недавнего времени считался спорным²⁹. В противоположность свободно-радикальному механизму была выдвинута гипотеза, согласно которой диссоциация С—С-связи циклического кетона и возникновение новых связей происходят по синхронному механизму, т. е. без участия радикальной пары^{36, 44}.

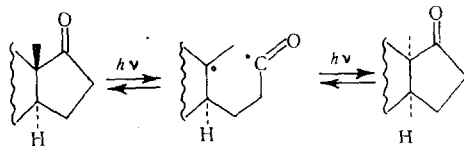
В настоящее время следует, по-видимому, считать доказанным образование ацил-алкильного бирадикала при УФ-облучении по крайней мере простых циклических кетонов. Важные исследования для утверждения этой точки зрения выполнены Притчардом, Рикборном и др.^{45, 46}. Они нашли, что раскрытие цикла 2-метилциклогексанона на 98% происходит в направлении *a* и только на 2% в направлении *b*. Такая высокая избирательность процесса обусловлена большей стабильностью вторичного алкильного радикала по сравнению с первичным:



В результате внутримолекулярного диспропорционирования промежуточного ацил-алкильного бирадикала получается смесь *цис*- и *транс*-изомеров 5-гептеналя (в условиях реакции эти изомеры не превращаются друг в друга)⁴⁹. Аналогично протекает фоторасщепление 2,6-диметилциклогексана⁴⁵. УФ-облучение как *цис*-, так и *транс*-изомера этого кетона приводит к одной и той же смеси *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклопентанонов, *цис*- и *транс*-2-гептенов, *цис*- и *транс*-2-метилгептен-5-алей с одинаковым соотношением компонентов, что однозначно свидетельствует в пользу свободнорадикального механизма:



2,3-Диметилциклопентанон также расщепляется под действием УФ-света с образованием ацил-алкильного бирадикала, так как продукты реакции представляют собой смесь *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклобутанов⁴⁷. Гомолитический разрыв C—C-связи имеет место и при фотолизе бициклических кетонов, поскольку известны примеры их фотоэпимеризации⁴⁸:

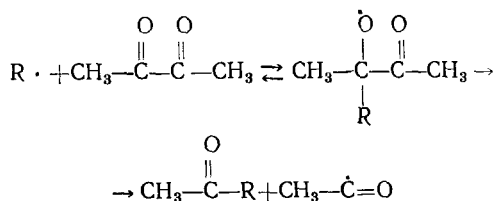


В гл. V рассмотрены примеры миграции ацильных групп, которые подтверждают свободнорадикальный механизм фоторасщепления циклических кетонов. Необходимо отметить, что в отдельных случаях пространственные факторы могут благоприятствовать преимущественному протеканию реакции по молекулярному (синхронному) механизму⁴⁹.

Радиолиз циклопентанона⁵⁰ ведет к раскрытию цикла, вероятно, по тому же механизму, как и при фотолизе циклических кетонов, т. е. с промежуточным образованием ацил-алкильного бирадикала, однако существенную роль в этом процессе играют побочные реакции гидрирования-дегидрирования (продукты радиолиза содержат значительные количества циклопентенон-2 и циклопентанола).

Для генерирования ацильных радикалов могут быть использованы также α -дикетоны. Так, диацетил термически диссоциирует на ацетильные радикалы с периодом полураспада ~ 17 час. при 145° ⁵¹. Ацетильные радикалы получают из диацетила и в более мягких условиях — при атаке алкильными радикалами, генерируемыми из растворителя при помощи перекисей или УФ-облучения^{52, 53}. В обоих случаях образуются

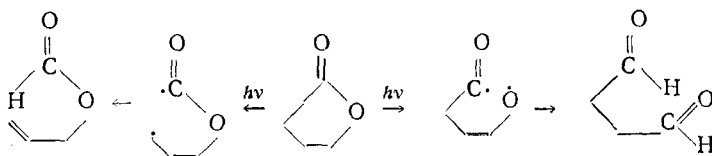
промежуточные α -кетоалкоксильные радикалы, которые легко подвергаются распаду:



Фотолиз дибензоила приводит к $\text{C}_6\text{H}_5 - \dot{\text{C}} = \text{O}$ с квантовым выходом 0,25 при облучении светом с длиной волны 366 мкм⁵⁴. Исследовалось также фоторасщепление других α -дикетонов⁵⁵.

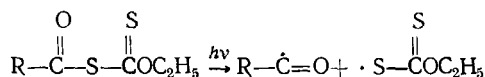
3. Из производных карбоновых кислот

Облучение γ -бутиролактона светом с длиной волны 2 537 Å вызывает расщепление лактонного кольца по двум направлениям⁵⁶:

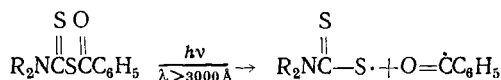


Квантовый выход янтарного альдегида и аллилформиата составляет соответственно, 0,06 и 0,23 при 25°. В результате фотолиза эфиров α -кето-карбоновых кислот выделяется CO, при этом возникают ацильные и алкоксильные радикалы⁵⁷.

Удобный метод получения ацильных радикалов — фотолиз O-алкил-S-ацилксантатов⁵⁸:



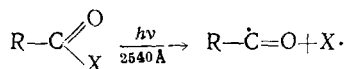
Источником бензоильных радикалов могут служить смешанные ангидриды бензойной и дитиокарбаминовой кислот⁵⁹:



В отличие от N-дизамещенных ангидридов N-монозамещенные смешанные ангидриды претерпевают фотодиссоциацию по двум направлениям⁶⁰: с отщеплением как $\text{C}_6\text{H}_5 - \dot{\text{C}} = \text{O}$, так и $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\dot{\text{S}}$.

Имеются предположительные данные⁶¹ об образовании $\text{R} - \dot{\text{C}} = \text{O}$ при нагревании выше 200° ангидридов кислот с активированным углем.

Как показал Шмидт^{3, 4, 62, 63} ацильные радикалы генерируются при УФ-облучении галоидангидридов алифатических и ароматических карбоновых кислот:

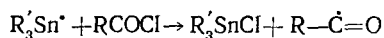
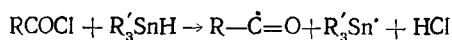


где X = Br или Cl.

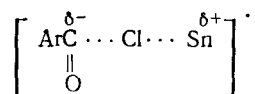
В противоположность приведенной реакции, при взаимодействии галоидангидридов карбоновых кислот с перекисями атаке подвергаются

только атомы водорода, связанные с α -углеродным атомом галоидангидрида; при этом ацильные радикалы не образуются ^{63, 94}.

Для генерирования ацильных радикалов из галоидангидридов кислот могут быть успешно использованы гидриды или карбонилы металлов. Например, триалкил- и трифенилоловогидриды легко реагируют с ацилгалогенидами по схеме ⁶⁵:

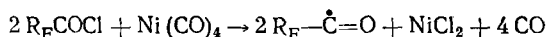


Определена относительная реакционная способность замещенных ароилгалогенидов в реакции с трибутиловогидридом ⁶⁵. Наблюдаемое влияние заместителей на скорость отрыва хлора от хлорангидрида свидетельствует о важной роли полярных факторов в переходном состоянии:



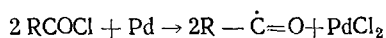
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$ в $\sim 5,6$ раза более активен в рассматриваемой реакции, чем $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$.

При взаимодействии перфторацетилхлоридов с карбонил никеля получают перфторацетильные радикалы ⁶⁶:



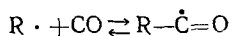
Реакция катализируется бензонитрилом, применение которого в качестве растворителя позволяет снизить температуру со 150 до 20°.

Хлорангидриды карбоновых кислот легко восстанавливаются до соответствующих альдегидов в присутствии Pd (реакция Розенмунда). Хотя механизм этого каталитического процесса не совсем ясен, вполне вероятно, что на первой стадии имеет место образование ацильных радикалов ⁶⁷:



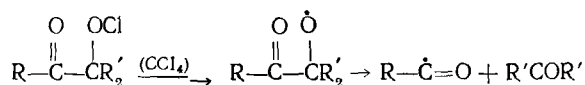
4. Из других соединений

Ацильные радикалы могут быть получены присоединением окиси углерода к алкильным радикалам, генерируемым обычными методами из предельных и непредельных углеводородов ⁶⁸⁻⁷² или тетраалкилсвинца ⁷³:



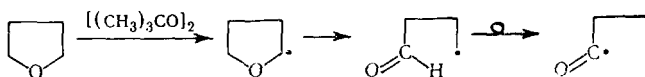
Поскольку реакция обратима, для смещения равновесия в сторону образования $\text{R}-\dot{\text{C}}=\text{O}$, а также подавления побочной реакции R^{\cdot} с растворителем процесс обычно проводят под давлением свыше 500 ат.

Термолиз α -ацил-трет.-алкилгипохлоритов приводит к нестабильным α -ацил-трет.-алкоксильным радикалам, легко разлагающимся с элиминированием $\text{R}-\dot{\text{C}}=\text{O}$:



Далее реакция развивается как цепной процесс. В результате распада α -ацетил-втор.-бутилгипохлорита с количественным выходом образуются бутанон-2 и ацетилхлорид ⁷⁴.

Ацильные радикалы получают путем взаимодействия ди-*трет*-бутилперекиси с 3—5-членными циклическими эфирами, например тетрагидрофураном⁷⁵ (ТГФ). Реакция примечательна тем, что ацильные радикалы генерируются в результате внутримолекулярной перегруппировки первоначально возникающих алкильных радикалов⁷⁵:

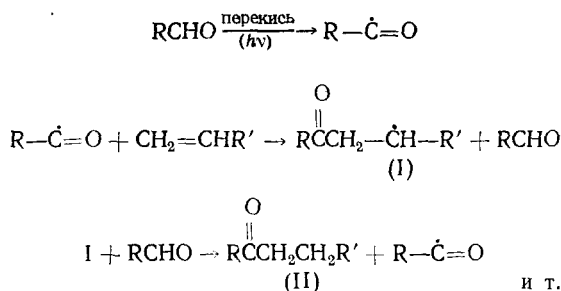


Предпринимались попытки генерировать радикалы $R-\dot{C}=O$ термическим разложением ацил- и ароилдиимидов ($RCO-N=N-COR$). Однако этот процесс имеет, по-видимому, сложный механизм, так как пропионилдиимид очень слабо инициирует полимеризацию олефинов (акрилонитрила, стирола и др.)⁷³, а продукты термического распада бензоилдиимидов содержат лишь незначительное количество дибензоила⁷⁶. Более определенные данные в пользу образования $C_6H_5-\dot{C}=O$ из бензоилдиимидов получены при изучении его фотолитического расщепления⁷⁶.

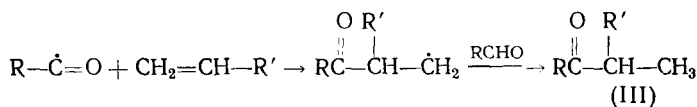
III. ПРИСОЕДИНЕНИЕ АЦИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ПО КРАТНЫМ СВЯЗЯМ

1. Общие закономерности

Свободнорадикальное присоединение альдегидов к α -олефинам впервые описали Караш, Урри и Кудерна¹. Этот процесс имеет цепной характер:



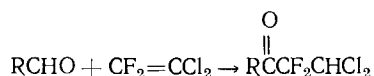
Детальное изучение продуктов реакции, инициируемой перекисями^{32, 77}, УФ-облучением³² и γ -радиацией^{78, 79} показало, что ацильные радикалы атакуют не только концевой, но и частично β -углеродный атом винильной группы α -олефина:



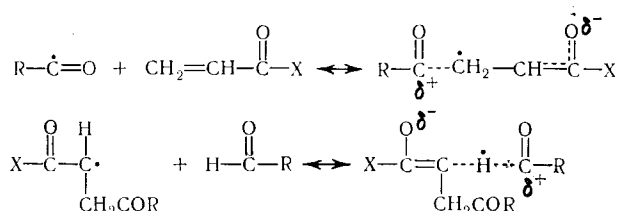
Содержание **III** в смеси **II** и **III** составляет 5—10%. Состав смеси изомерных кетонов не зависит от способа инициирования реакции и соотношения реагентов³².

Направление присоединения $R-\dot{C}=O$, как и других свободных радикалов, к олефинам определяется, в первую очередь, степенью стабилизации промежуточного алкильного радикала. Присоединение к изобутилену³² и 2-метилбутену-2⁸⁰ происходит практически только по наименее замещенному атому углерода группы $C=C$, а к алкенам-2 нормального строения приблизительно в равной степени по обоим углеродным атомам двойной связи⁸⁰.

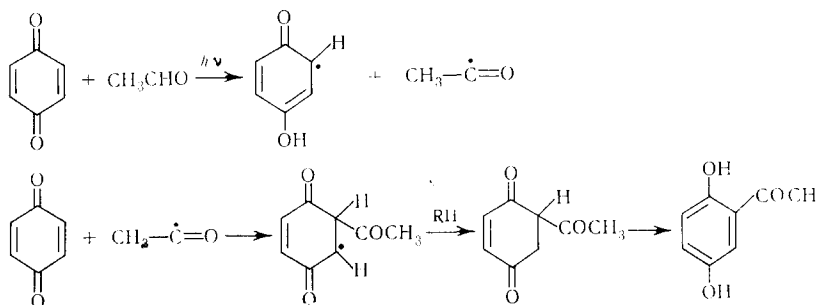
В результате реакции алифатических альдегидов с несимметричным дихлордифторэтиленом получен только один изомер⁸³:



плотностью. Радикальное присоединение альдегидов к α,β -непредельным карбонильным соединениям и нитрилам, перфторолефинам, гексафтор-ацетону протекает с высоким выходом и без образования заметного количества теломеров. Согласно предположению Уоллинга⁸⁴, нуклеофильный характер ацильных радикалов связан с проявлением их электроно-донорных свойств в переходном состоянии на стадиях присоединения и передачи цепи:

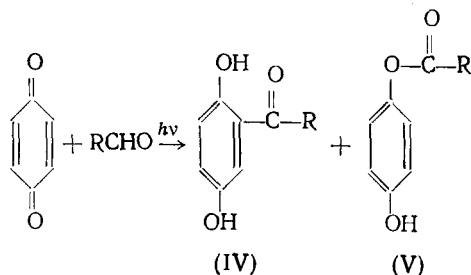


Роль полярных факторов при атаке ацильными радикалами кратных связей наиболее заметно проявляется в фотоинициируемой реакции альдегидов с хинонами. При освещении раствора 1,4-бензохинона в ацетальдегиде получаются гидрохинон (15%), ацетилгидрохинон (67%) и в незначительном количестве (0,6%) моноацетат гидрохинона⁸⁵. Механизм образования ацетилгидрохинона может быть представлен схемой:



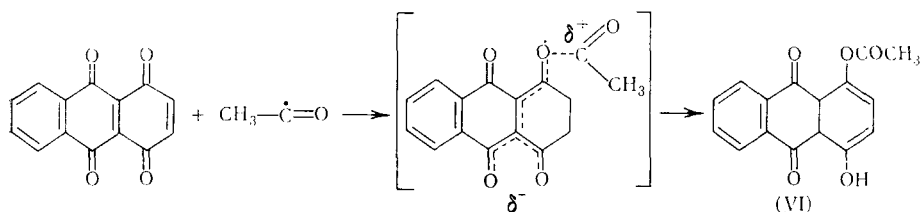
Продукты присоединения бензальдегида к бензохинону содержат бензоилгидрохинон (49%) и монобензоилоксигидрохинон (15%), т. е. бензоильные радикалы присоединяются не только по двойной углерод-углеродной связи, но и в заметной степени атакуют карбонильную группу

хинона⁸⁶. Меньшая избирательность присоединения бензальдегида по сравнению с ацетальдегидом связана, по-видимому, с тем, что $\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{C}}=\text{O}$ менее нуклеофилен вследствие сопряжения неспаренного электрона с бензольным ядром, чем $\text{CH}_3\dot{\text{C}}=\text{O}$. Соотношение продуктов присоединения по $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ -связям бензохинона замещенных бензальдегидов сильно зависит от природы заместителя.



Отношение $\text{V}:\text{IV}$ возрастает по мере уменьшения нуклеофильности радикала $\text{R}-\dot{\text{C}}=\text{O}$, причем *p*-нитробензальдегид и коричный альдегид присоединяются исключительно по карбонильной группе бензохинона⁸⁶.

При освещении раствора хинизаринхинона в ацетальдегиде получается только моноэфир⁸⁶, что объясняется легкостью образования переходной биполярной структуры, способствующей атаке атома кислорода карбонильной группы ацетильным радикалом:



В отличие от реакции ацетальдегида с незамещенным *p*-хиноном его присоединение к хлоранилу происходит почти исключительно по карбонильной группе⁸⁷, что связано с пространственными затруднениями при атаке $\text{C}=\text{C}$ -связи хлоранила.

Реакционная способность перфторхлоролефинов в гомолитической реакции с альдегидами уменьшается в ряду $\text{CFCl}=\text{CCl}_2 > \text{CF}_2=\text{CCl}_2 > \text{CFCl}=\text{CFCl}$ ⁸⁸.

Определена относительная реакционная способность циклических олефинов в их радикальной реакции с ацетальдегидом, инициируемой γ -облучением⁸⁹: циклооктен > циклопентен > циклогептен > циклогексен.

2. Присоединение по двойной углерод-углеродной связи

В последние годы реакция присоединения альдегидов к олефинам получила весьма широкое распространение, так как она позволяет легко получать разнообразные органические соединения, содержащие кетогруппу^{18, 90, 91}. Для ее инициирования используют обычно органические перекиси, УФ- или γ -облучение. Недавно показано, что в качестве инициатора могут быть использованы кислород и соли металлов переменной валентности. Каждый из перечисленных методов инициирования имеет

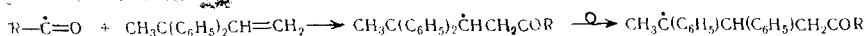
свои особенности, оказывающие специфическое влияние на ход процесса. В связи с этим примеры присоединения $R-\dot{C}=O$ по двойной углерод-углеродной связи мы классифицировали по методам инициирования данной реакции.

а. Реакции, иницируемые перекисями

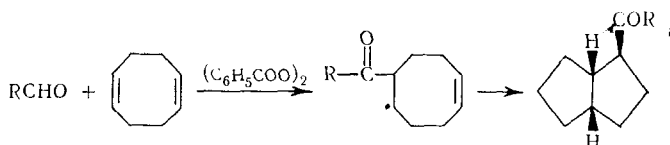
Для инициирования присоединения альдегидов к олефинам чаще всего используют перекиси бензоила и ацетила, которые термически разлагаются при $80-100^\circ$. Реакцию нецелесообразно проводить при температуре выше 100° , так как в этом случае заметную роль начинает играть декарбонилирование ацильных радикалов (гл. IV). Для подавления побочного процесса теломеризации применяют трех-, пяти-кратный избыток альдегида.

Описано свободнорадикальное присоединение альдегидов к этилену⁹², алкенам-1^{1, 32, 77, 93-95}, α -пинену⁹⁷, β -пинену^{77, 97}, камфену^{81, 97}, норборнену^{81, 82}, *d*-лимонену⁹⁷, циклогексену⁹³, кротоновой⁹⁸, замещенной акриловой⁹⁹ кислоте, их эфирам^{98, 100} и нитрилам^{99, 101}, нитрилу коричной кислоты^{98, 102}, эфирам малеиновой^{98, 100, 103-105} и фумаровой¹⁰³, а также итаконовой¹⁰³, аконитовой¹⁰³ и ундециленовой кислот^{100, 106-108}, α, β -непредельным кетонам^{109, 110}, аллилацетату^{111, 112} и другим сложным эфирам аллиловых спиртов^{112, 113}, простым аллиловым эфирам¹¹², ацеталам акролеина^{112, 114}, дихлордифторэтиленам⁸³, перфторолефинам^{115, 116}, непредельным кремнийсодержащим соединениям¹¹⁷⁻¹¹⁹.

Радикальное присоединение бутиральдегида к 3,3-дифенилбутену-1 сопровождается перегруппировкой с миграцией фенильной группы¹²⁰:



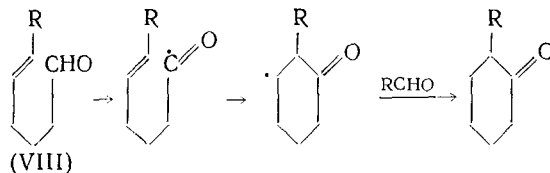
Из алифатических альдегидов и *цис-цис*-циклооктадиена-1,5 в присутствии перекиси бензоила образуется бициклический кетон путем внутримолекулярного взаимодействия промежуточного циклоалкильного радикала со второй двойной связью¹²¹:



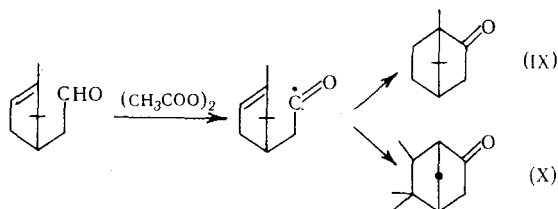
где $R=CH_3, C_3H_7$.

Согласно патентным данным, ацетальдегид присоединяется к гексадиену-1,5⁹³ и изопрену¹²² (в обоих случаях по одной двойной связи).

Ацильные радикалы, генерируемые из непредельных альдегидов типа VIII, внутримолекулярно присоединяются по двойной связи, давая шестичленный циклический кетон (выход 40—50%)¹²³:

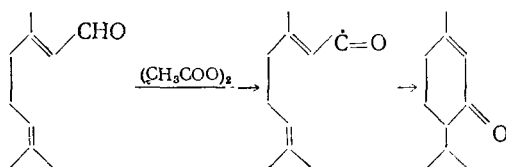


Свободнорадикальная циклизация α -камфоленового альдегида¹²⁴ происходит по двум направлениям:



Продукты реакции представляют собой смесь 95% камфоры (IX) и 5% дигидрокамфенона (X).

Сходные результаты получены при изучении радикальной циклизации апокамфоленового альдегида, цитронеллала и цитрала¹²⁵. Для последнего реакция осложняется параллельно протекающими процессами термической изомеризации, однако при быстром разложении перекиси ацетила в цитрале получают преимущественно α,β -непредельный циклический кетон:



В отличие от описанных выше реакций взаимодействие 4-формилциклогексена и *эндо*-5-формил-бицикло-[2, 2, 2]-октена-2 с ди-*трет*-бутилперекисью приводит к димерным продуктам¹²⁶.

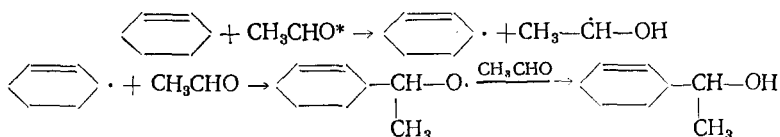
б. Реакции, инициируемые γ , УФ- и β -излучением

Радиационный и фотохимический методы инициирования реакции альдегидов с олефинами исследованы достаточно хорошо.

Под воздействием γ -излучения осуществлено присоединение альдегидов к этилену^{127, 128}, пропилену^{78, 127}, изобутилену^{127, 129}, алкенам-1^{79, 80, 27}, алкенам-2^{80, 127}, циклогексену^{79, 130, 131}, другим циклическим моноолефинам⁸⁵, перфторхлорэтиленам^{84, 132}, перфторциклобутену¹¹⁶, диметиловым эфирам малеиновой и фумаровой кислот¹³³.

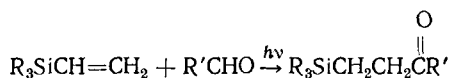
В инициируемой УФ-облучением реакции альдегидов с олефинами основной процесс часто сопровождается побочными реакциями, которые играют, как правило, существенную роль. Так, фотоприсоединение масляного альдегида к гептену-1 оказалось мало эффективным вследствие образования значительного количества парабутиральдегида³².

Фотореакция алифатических альдегидов с циклоалкенами также не протекает однозначно¹³⁰: из смеси ацетальдегида и циклогексана наряду с метилциклогексилкетонем получен в значительном количестве ацетонин. По данным других авторов¹³⁴, в рассматриваемой реакции образуется еще и циклогексилметилкарбинол, вероятно, по следующей схеме:



Фотооблучение эквимольярной смеси метиленициклогексана и *n*-масляного альдегида дает четыре продукта, один из которых — (циклогексилметил)этилкетон¹³⁵.

Предложен ¹³⁶ препаративный метод синтеза γ -кремнийсодержащих кетонов фотоприсоединением альдегидов к винилсиланам:

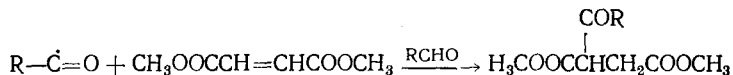
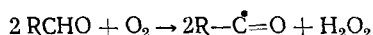
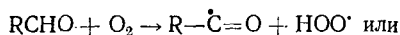


где $R = CH_3, C_2H_5, OC_2H_5$; $R' = CH_3, C_2H_5, i-C_4H_9$ и др.
Бензальдегид не вступает в реакцию с винилсиланами ¹³⁶.

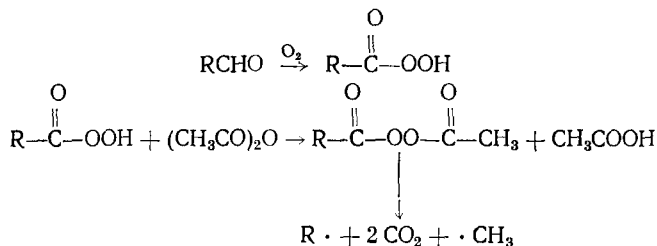
Описан лишь один пример иницирования присоединения потоком электронов. При β -облучении смеси ацетальдегида и циклогексена получают метилциклогексилкетон, а также значительное количество побочных продуктов — ацетона и 1-ацетил-2(2-циклогексенил)циклогексана ¹³⁰.

в. Реакции, иницируемые кислородом и (или) солями металлов переменной валентности

Эффективность применения кислорода в качестве инициатора присоединения альдегидов по кратной связи зависит от строения олефина. Наиболее легко реакция протекает с олефинами, имеющими электрофильную кратную связь. Так, из бутиральдегида и диметилмалеата с количественным выходом получен эфир бутирилантарной кислоты ¹³⁷. Рассматриваемый процесс интересен тем, что генерирование ацильных радикалов происходит непосредственно при взаимодействии альдегида с кислородом (промежуточные перекиси не играют в данном случае существенной роли):



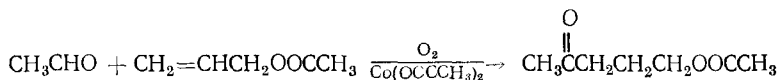
В отличие от этой реакции иницированное кислородом присоединение альдегидов к алкенам-1 приводит к образованию больших количеств кислот ³². Однако селективность процесса резко повышается при введении в систему уксусного ангидрида ^{138, 139}. Его роль состоит в связывании перкислоты, возникающей при окислении альдегида, в диацильную перекись. Получаемая *in situ* перекись далее термически распадается на свободные радикалы и, таким образом, иницирует реакцию ¹³⁹:



Продукты присоединения альдегидов к олефинам, иницируемого кислородом в присутствии уксусного ангидрида, образуются с выходом до 90% при сравнительно небольшой степени окисления альдегида до кислоты (5—10%).

Еще более эффективным оказалось применение кислорода в присутствии каталитических количеств солей кобальта ^{96, 137}. Метод окислительно-

каталитического инициирования использован для синтеза различных кетонов и их функциональных производных^{96, 137, 140, 141}. Практический интерес может, в частности, представить получение в одну стадию γ -ацетопропилацетата¹⁴¹ — одного из исходных веществ в производстве витамина B₁:



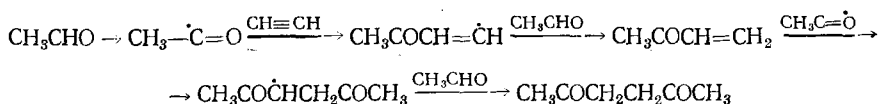
Эта и другие аналогичные реакции легко протекают при комнатной температуре.

Окисление альдегидов кислородом — сложный цепной процесс. Для выяснения вопроса о том, на каких его стадиях происходит генерирование ацильных радикалов, исследовалось строение промежуточных перекисей¹⁴², кинетика и механизм их термического¹⁴³ и каталитического¹⁹ распада.

Соли металлов переменной валентности, например, триацетат Mn^{III} , способны инициировать присоединение альдегидов по кратной связи и в отсутствие кислорода^{27, 28}.

3. Присоединение по тройной углерод-углеродной связи

Известно всего несколько примеров присоединения ацильных радикалов по связи $\text{C}\equiv\text{C}$ ^{133, 144}. Реакция ацетальдегида с ацетиленом в присутствии перекиси бензоила протекает ступенчато по схеме¹⁴⁴:

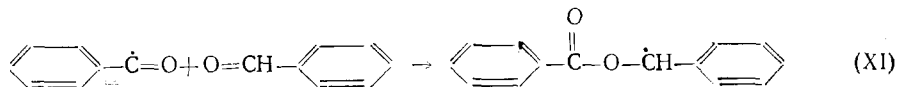


Образование γ -дикетонов происходит также в результате радикального присоединения альдегидов к бутилацетилену¹⁴⁴ и ацетилендикарбоновой кислоте¹³³.

4. Присоединение по связи >C=O

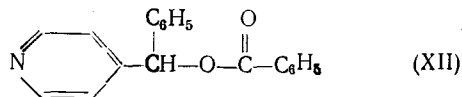
Присоединение по карбонильной группе менее типично для ацильных радикалов, чем присоединение по двойной углерод-углеродной связи. На основании имеющихся данных нельзя сделать каких-либо общих выводов относительно факторов, определяющих способность ацильных радикалов атаковать >C=O -группу в каждом конкретном случае. В наибольшей степени активность радикала в $\text{RC}\dot{=}\text{O}$ зависит от природы R и строения карбонильного соединения (см. выше).

При разложении органических перекисей в бензальдегиде промежуточные бензоильные радикалы легко присоединяются по карбонильной группе альдегида^{145, 146}:

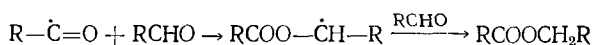


Радикалы (XI) далее рекомбинируют. Аналогичная реакция имеет место для *o*-метилбензоильных радикалов, генерируемых из *o*-метилбензальдегида¹⁴⁷.

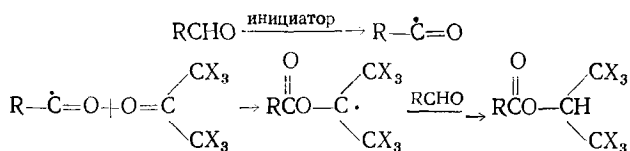
В результате взаимодействия бензальдегида с перекисью в присутствии пиридина образуется соединение (XII), которое формально представляет собой продукт присоединения радикала (XI) к пиридину¹⁴⁸:



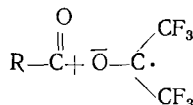
Разложение ди-*трет*.-бутилперекиси в 2,3-диметил-3-фенилбутанале дает преимущественно сложный эфир за счет присоединения ацильного радикала по карбонильной группе альдегида с последующей передачей цепи¹⁴⁹:



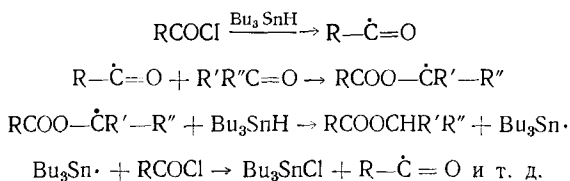
Очень легко протекает свободнорадикальное присоединение бензальдегида и алифатических альдегидов к гексафторацетону и фторхлорпроизводным ацетона¹⁵⁰:



где $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, C_3H_7 , C_6H_{13} ; $\text{OC}(\text{CX}_3)_2 = \text{OC}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3\text{COCF}_2\text{Cl}$, $\text{OC}(\text{CF}_2)_2$, $\text{CF}_2\text{ClCOCFCI}_2$. В качестве инициаторов использованы перекиси в количестве 2 мол. % от альдегида. Присоединение ацильных радикалов по карбонильной группе фторированного ацетона облегчается, по мнению авторов, вкладом в переходное состояние биполярной структуры:



Недавно предложен способ гомолитического ацилирования альдегидов¹⁵¹ и кетонов^{151, 152} хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии трибутилоловогидрида. Реакция протекает при комнатной температуре по цепному механизму:



Определена относительная реакционная способность различных альдегидов и кетонов по отношению к пропионильному радикалу. Оказалось, что *n*-гепталь более реакционноспособен, чем бензальдегид, а скорость присоединения $\text{CH}_3\text{CH}_2-\dot{\text{C}}=\text{O}$ к циклогексанону в ~ 20 раз больше, чем к цикlopentanону¹⁵¹.

Относительная активность замещенных бензальдегидов в рассматриваемой реакции коррелирует с σ^+ -константами¹⁵¹. Электроноакцепторные заместители ускоряют, электронодонорные — замедляют реакцию ($\rho=0,43$), что соответствует представлению о нуклеофильном характере ацильных радикалов.

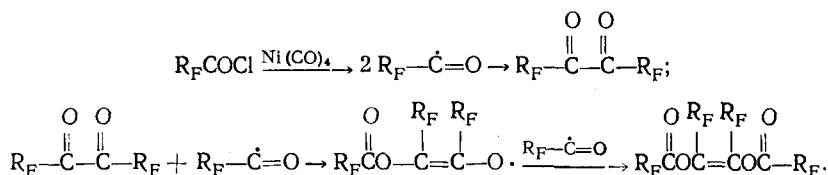
Сложный эфир может быть синтезирован и непосредственно взаимодействием хлорангидрида или бромангидрида с замещенным гидридом

олова^{151, 153}. Таким путем из бензоилхлорида и трифениловогогидрида при комнатной температуре в отсутствие растворителя получен бензил-бензоат с выходом 87%¹⁵³:

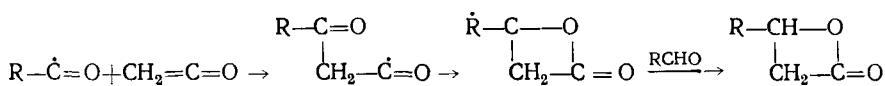


Высказано предположение¹⁵¹, что ацилированию подвергается в данном случае альдегид, промежуточно возникающий при восстановлении хлорангидрида. Такое объяснение находится в соответствии с тем, что альдегид присутствует в продуктах реакции, а соотношение альдегид : эфир изменяется от 9 до 0,25 в зависимости от природы реагентов, а также условий эксперимента¹⁵¹. Образование сложного эфира происходит, по-видимому, по радикально-цепному механизму, приведенному выше, так как реакция чувствительна к ингибиторам и ускоряется азо-бис-(изобутиронитрилом)¹⁵³.

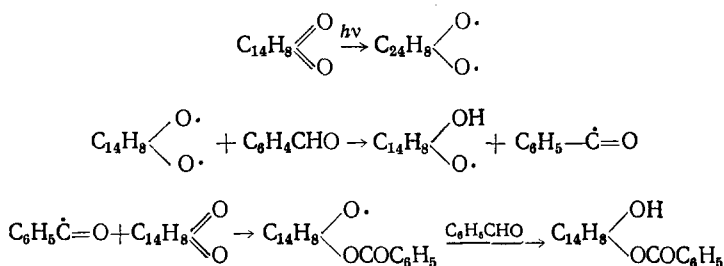
Взаимодействием перфторацилхлоридов с карбонилем никеля в среде бензонитрила синтезированы сложные эфиры эндиола:



Присоединение ацильного радикала по карбонильной группе реализуется, вероятно, как одна из стадий в оригинальном методе получения замещенных пропиолактонов конденсацией альдегидов с кетеном под воздействием перекиси бензоила¹⁵⁴:



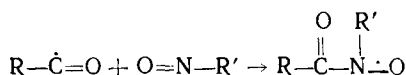
В результате фотореакции бензальдегида с фенантрахиноном получается 9-бензоилокси-10-оксифенантрен¹⁵⁵:



5. Присоединение по связям N=O и N=N

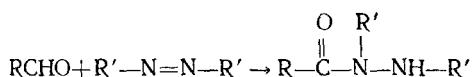
Присоединение ацильных радикалов по связям N=O и N=N изучено в значительно меньшей степени, чем присоединение по связям C=C и C=O.

Реакция ацильных радикалов с нитрозосоединениями¹⁵⁶ представляет интерес как удобный метод синтеза устойчивых нитроксильных радикалов:



Для генерирования радикалов $R-\dot{C}=O$ в этом процессе использовался *трет.*-бутилпероксат, а также нитрозоалканы, легко разлагающиеся на NO и алкильные радикалы под действием тепла или УФ-облучения. Ацилнитроксильные стабильные радикалы получены также другим методом ¹⁵⁶ — разложением алкилнитритов в углеводородах. Промежуточно образующиеся при этом альдегиды и нитрозосоединения далее реагируют между собой, как показано выше.

Описано радикально-цепное присоединение альдегидов к некоторым азосоединениям: азобензолу, азодибензоилу и эфирам азодикарбоновой кислоты:



где $R = C_6H_5CO$, CH_3CO и пр.; $R' = C_6H_5$, C_6H_5CO , $R''OCO$.

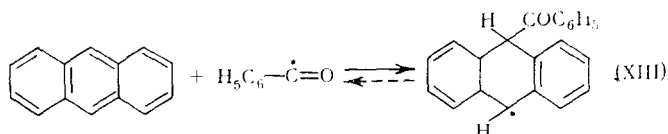
В качестве инициаторов применяли ди-*трет.*-бутилперекись ¹⁵⁷, *азо-бис*-(изобутиронитрил) ¹⁵⁸ и кислород воздуха ¹⁵⁹, ¹⁶⁰. Эта реакция представляет препаративный интерес для синтеза ацилированных производных гидразина (выходы до 90%).

При термическом и фотолитическом разложении азодибензоила в органических растворителях происходит его радикальное бензоилирование ⁷⁹, приводящее к трибензоилгидразину и дифенилоксадиазолу. Те же соединения выделены при окислении бензоилгидразина окисью Ag^{76} . Обе реакции имеют, вероятно, сходный механизм. Высказано предположение ⁷⁶, что в последнем случае бензоильные радикалы присоединяются к образующемуся бензоилгидразину.

Бензоильные радикалы способны также атаковать азогруппу *азо-бис*-(изобутиронитрила) ¹⁵⁷.

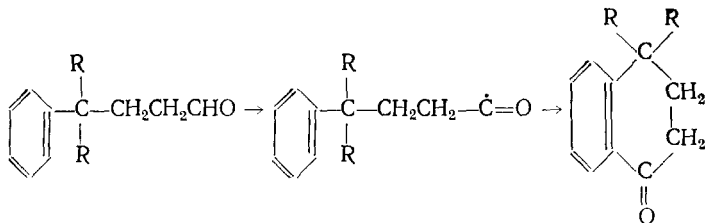
6. Присоединение к ароматическим системам

О присоединении ацильных радикалов к ароматическим системам известно еще очень мало. Изучено присоединение бензоильного радикала к антрацену ¹⁶¹. Первая стадия этого процесса, по-видимому, обратима:



Радикалы (XIII) расходуются далее по нескольким направлениям: рекомбинируют между собой или с $C_6H_5-\dot{C}=O$, а также теряют атом водорода, превращаясь в бензоилантрацен.

При воздействии перекиси на алифатические альдегиды, содержащие фенильный заместитель в γ -положении, происходит внутримолекулярное ацилирование бензольного ядра ¹⁴⁹:

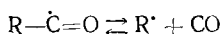


Окисление бензоилгидразина окисью Ag^{II} в присутствии ферроцена приводит к бензоилферроцену. Наиболее вероятно, что ацилирование ферроцена протекает по свободнорадикальному механизму^{161, 162}.

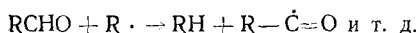
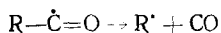
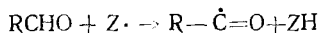
Показана возможность свободнорадикального ацилирования гетероциклических оснований (пиридина, акридина, изохинолина и пр.) альдегидами в водной кислой среде¹⁶³. Реакция инициируется окислительно-восстановительными системами. Вследствие нуклеофильного характера ацильных радикалов они легко атакуют электрофильные центры ядер перечисленных аминов.

IV. ДЕКАРБОНИЛИРОВАНИЕ

Декарбонилирование — процесс, обратный описанному в гл. II присоединению окиси углерода к алкильным радикалам:



При давлении, близком к атмосферному, распад $\text{R}-\dot{\text{C}}=\text{O}$ происходит практически необратимо и поэтому часто используется как метод генерирования свободных алкильных радикалов²⁶. Ацильные радикалы обычно получают из альдегидов. Декарбонилирование альдегидов — цепной процесс:



Легкость отщепления CO от $\text{R}-\dot{\text{C}}=\text{O}$ существенно зависит от природы R^{\cdot} (табл. 2). Как хорошо установлено на многочисленных примерах, распад $\text{R}-\dot{\text{C}}=\text{O}$ происходит тем легче, чем стабильнее $\dot{\text{R}}$ ^{16, 126, 164, 165}.

ТАБЛИЦА 2

Относительная активность некоторых альдегидов в реакции декарбонилирования¹⁶⁴

R в RCHO	Реакционная способность	R в RCHO	Реакционная способность
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$	1	1-Норборнил	0,6
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	8,3	1-бицикло-[2, 2, 2]-октил	110
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	90	1-Адамантил	175

Однако это правило справедливо только для ацильных радикалов алифатического и алициклического ряда (бензоильные радикалы вообще не проявляют способности к отщеплению CO^{4, 16, 58}).

Скорость декарбонилирования первых трех альдегидов линейно зависит от энергии связи $\text{R}-\text{H}$ образующегося углеводорода. На основании этой зависимости методом экстраполяции произведена оценка энергии связей $\text{C}-\text{H}$ в норборнине, бицикло-[2,2,2]октане и адамантане¹⁶⁴.

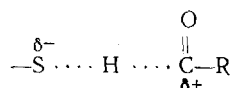
Стабильность промежуточного алкильного радикала играет, очевидно, определяющую роль и в реакции декарбонилирования циклопропилкарбальдегидов¹⁶⁵ (см. табл. 3).

При декарбонилировании оптически активного бицикло-[2,2,2]-октилкарбальдегида получена рацемическая смесь бицикло-октанов¹⁶⁶.

В ряду сходных по строению бициклических альдегидов наиболее легко декарбонилируется эндо-бицикло-[2,2,2]-2-октен-5-карбальдегид вследствие образования при отщеплении CO стабильного неклассическо-

го алкильного радикала ¹²⁶. На реакционную способность алициклических ^{167, 168} и бициклических ¹²⁶ альдегидов в ряде случаев существенное влияние оказывают пространственные факторы.

Изучена зависимость длины цепи декарбонилирования от соотношения альдегида и ди-*трет*.-бутилперекиси ¹⁶⁹, обычно используемой в качестве инициатора. В присутствии небольших количеств меркаптанов длина цепи значительно возрастает ¹⁷⁰⁻¹⁷². Это объясняется тем, что для реализации переходного состояния S...H...C требуется меньшая энергия активации, чем для переходного состояния C...H...C вследствие легкости образования активированного комплекса:

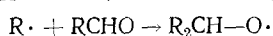
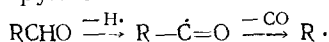


Таким образом, меркаптаны играют роль передатчиков цепи в процессе декарбонилирования альдегида.

Распад ацильных радикалов широко используется для изучения различных превращений возникающих при этом алкильных радикалов.

В процессе декарбонилирования альдегидов наблюдались следующие типы перегруппировок алкильных радикалов: 1,2-С, С- ^{166, 173-182} и 1,3-С,С-миграция ¹⁴⁹ арильных групп 1,2-С,С-миграция ацетоксигруппы ¹⁸³, аллильная перегруппировка ¹⁸⁴, раскрытие цикла ¹⁸², расширение цикла ^{185, 186}. Были предприняты также попытки обнаружить 1,2-С,С-миграцию метильной ¹⁸⁷, бензильной ¹⁸⁸, феноксильной ¹⁷⁸ групп и 1,2-С,С-миграцию фенила ¹⁸⁹, однако они не привели к положительным результатам.

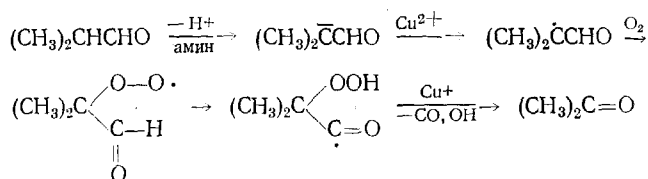
Алкильные радикалы, образующиеся при декарбонилировании альдегидов, способны не только отрывать водород, но и частично присоединяться по альдегидной группе:



Разложение ди-*трет*.-бутилперекиси в *n*-бутиральдегиде дает пропан и дипропилкарбинол в соотношении $\sim 10 : 1$ ¹⁹⁰.

При декарбонилировании альдегидов в присутствии олефинов (алкенов-1 ¹⁹¹, полифторхлорэтиленов ⁸³, диэтилмалеата ¹⁹²) наблюдалось присоединение алкильных радикалов по кратной связи.

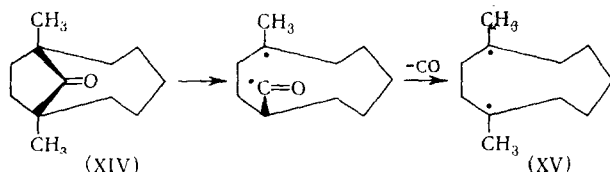
Предложен удобный метод синтеза кетонов ¹⁹³ окислением α -разветвленных альдегидов кислородом в среде полярного растворителя (диметилформамид, *трет*.-бутиловый спирт). Образование кетона происходит в результате распада промежуточного α -гидропероксиацильного радикала:



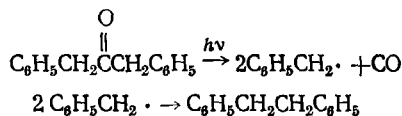
Реакция катализируется солями меди и третичными аминами (наиболее эффективны амины с пространственно неэкранированной электронной парой на атоме азота, например, 1,4-диаза-бицикло-[2,2,2]-октан).

Механизм реакций декарбонилирования альдегидов и кетонов, инициируемых УФ-облучением, часто не поддается однозначной трактовке, так как гомолитический разрыв C—C-связи и отщепление CO могут протекать либо как две последовательные стадии, либо в одном фотохимическом акте без промежуточного образования ацильного радикала. Однако, поскольку закономерности процессов декарбонилирования, инициируемых перекисями и УФ-облучением, имеют много общего, в ряде случаев предпочтение отдается механизму с участием радикала $R-\dot{C}=O$. Такое предположение справедливо, по крайней мере, для фотореакций ациклических и простых циклических кетонов.

Так как фотолитические реакции в растворе обычно осуществляют в мягких условиях, фотодекарбонилированию легко подвергаются наименее стабильные ацильные радикалы. Например, легко теряют CO ацильные радикалы, имеющие четвертичный α -углеродный атом^{194, 195}. Фотоллиз бициклического кетона (XIV)¹⁹⁴ приводит к трем изомерным олефинам в результате внутримолекулярного диспропорционирования промежуточного бирадикала (XV):



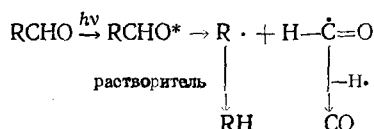
При фотоллизе дибензилкетона¹⁹⁶ отщепляется CO, а бензильные радикалы количественно рекомбинируют:



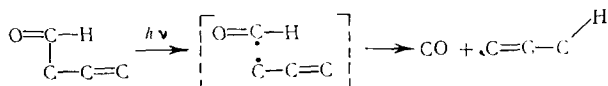
Свободнорадикальный характер этой реакции подтвержден тем, что при облучении смеси дибензилкетона и 1,1,3,3-тетрафенилацетона выделены два симметричных и один несимметричный углеводород за счет рекомбинации соответствующих алкильных радикалов.

В отличие от ацетона, практически не подвергающегося фотолизу в жидкой фазе^{40, 197}, монохлорперфторацетон под действием УФ-света разлагается с выделением CO¹⁹⁸. Это свидетельствует о неустойчивости радикалов $\text{CF}_3\dot{\text{C}}=\text{O}$ и $\text{CF}_2\text{Cl}-\dot{\text{C}}=\text{O}$.

Жидкофазный фотолиз альдегидов, в особенности имеющих разветвление при α -углеродном атоме, также вызывает отщепление CO. Фотодекарбонилирование ингибируется гидрохиноном, что указывает на цепной характер процесса¹⁹⁹. Первичный акт фотораспада насыщенных альдегидов с четвертичным α -углеродным атомом дает формильный и алкильный радикалы. Последний отрывает водород от растворителя, а $\text{H}-\dot{\text{C}}=\text{O}$ претерпевает дальнейший распад²⁰⁰:

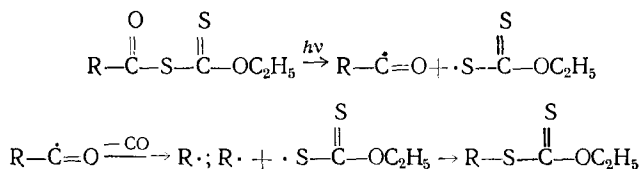


Механизм декарбонилирования β, γ -непредельных альдегидов отличается от приведенного выше. Перенос водорода в них происходит внутримолекулярно через стадию образования радикальной пары или по синхронному механизму^{200, 201}:



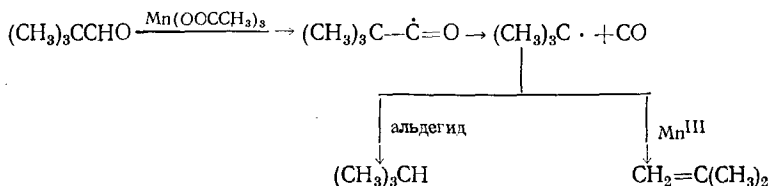
При фотолизе бензальдегида выделяется некоторое количество CO, однако не за счет распада $\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{C}}=\text{O}$, а, вероятно, в результате разложения промежуточного кетена⁴.

Облучение видимым или УФ-светом О-алкил-S-ацилксантатов⁵⁸ также вызывает выделение CO, как полагают, вследствие распада ацильных радикалов:

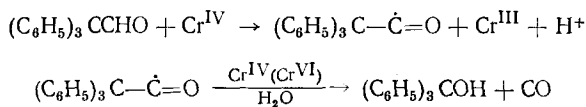


Реакция протекает гладко, если R — бензил, втор.- или трет.-алкил, идет труднее с теми ацилксантатами, где R — первичный алкил, и не имеет места при фотолизе S-бензоилксантата.

Триметилуксусный альдегид так же, как и под воздействием перекисей или УФ-облучения, претерпевает радикально-цепное декарбонилирование при окислении ацетатом Mn^{III} ²⁷. Промежуточные трет.-бутильные радикалы отрывают водород от альдегида, а также окисляются солью Mn^{III} до изобутилена:



При окислении трифенилацетальдегида хромовой кислотой²⁰² также наблюдалось выделение CO:



В продуктах реакции, помимо трифенилкарбинола, присутствует трифенилуксусная кислота, образование которой может происходить в результате окисления промежуточного ацильного радикала с переносом электрона или двухэлектронного окисления исходного альдегида. Более селективное декарбонилирование $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCHO}$ наблюдалось при использовании в качестве окислителей хромилацетата или соли Ce^{IV} (в этих случаях продукты реакции не содержали трифенилуксусной кислоты)²⁰².

В результате декарбонилирования β -фенилизовалерианового альдегида, катализируемого палладием²⁰³, образуется лишь незначительное количество продуктов нефилильной перегруппировки этого альдегида. По мнению авторов, возможен радикальный механизм декарбонилирования, но благодаря фиксации радикалов на поверхности катализатора миграция фенила для 2-метил-2-фенилпропильного радикала затруднена.

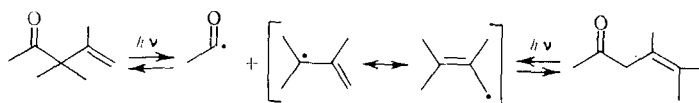
V. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ МИГРАЦИИ АЦИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Многие фотоперегруппировки кетонов, сложных эфиров и амидов карбоновых кислот сопровождаются миграцией ацильных радикалов. Хорошо изучены перегруппировки кетонов различного строения: алифатических, моно-, би- и полициклических, β,γ -непредельных и др.

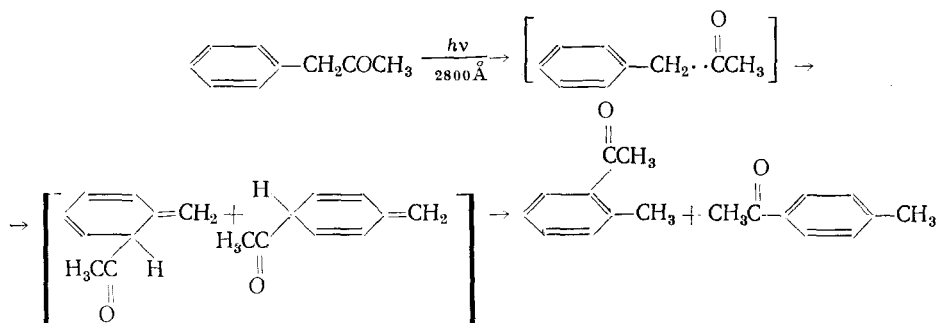
1. С,С-миграция

а. Перегруппировки β,γ -непредельных ациклических кетонов

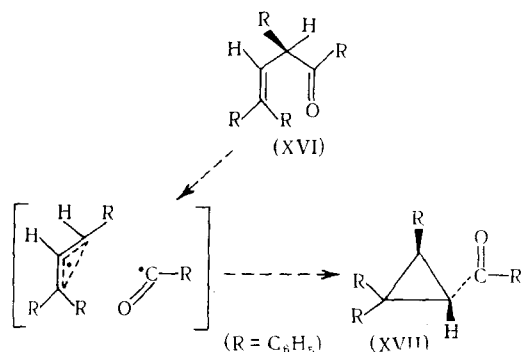
Кифер и Карлсон²⁰⁴ обнаружили аллильную перегруппировку 2,3,3-триметилпентен-1-она-4, протекающую по свободнорадикальному механизму:



Облучение метилбензилкетона в *трет*-бутиловом спирте или *n*-гексане вызывает образование смеси *о*- и *р*-метилацетофенонов²⁰⁵. В продуктах фотолиза содержится также дибензил. Отношение метилацетофенонов к дибензилу возрастает с уменьшением концентрации кетона. Предложена следующая схема этой реакции:



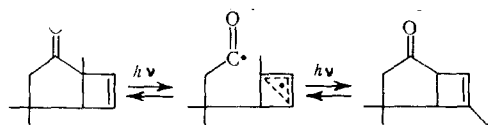
При УФ-облучении кетона (XVI) в бензоле происходит миграция бензонильной группы с образованием циклопропанового кольца²⁰⁶. Реакция стереоспецифична. Однако циклизация — не главное направление фотолиза XVI: в основном он подвергается фрагментации до фенилаллильных радикалов, которые далее рекомбинируют, и бензоильных радикалов, являющихся, по-видимому, предшественниками дифенила. XVII формально можно рассматривать как продукт рекомбинации $C_6H_5-\dot{C}=\dot{O}$ с мезомерным циклопропильным радикалом, но вследствие стереоспецифичности процесса более вероятным следует считать согласованный механизм диссоциации XVI и образования новой связи:



б. Перегруппировки β,γ -непредельных циклических кетонов

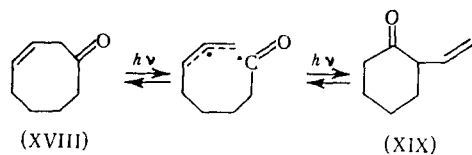
Аллильные перегруппировки β,γ -непредельных циклических кетонов могут протекать с сохранением числа атомов углерода в цикле (изменяется положение двойной связи или заместителей), с сужением или расширением цикла. Характерная особенность аллильных перегруппировок — их обратимость, т. е. соотношение изомерных кетонов не зависит от того, какой из изомеров используется как исходное соединение.

В 1960 г. Бючи и Бургесс²⁰⁷ описали перегруппировку бициклического β,γ -непредельного кетона, механизм которой можно представить в виде следующей схемы^{208, 209}:



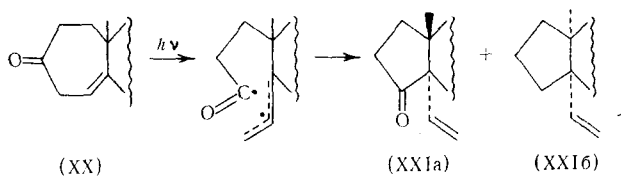
В дальнейшем аналогичная изомеризация наблюдалась для других β,γ -непредельных бициклических^{208–210} и трициклических²¹¹ кетонов.

Один из наиболее типичных примеров перегруппировки с изменением числа атомов углерода в цикле — превращение циклооктен-3-она-1 в 2-винилциклогексанон^{212, 213}:



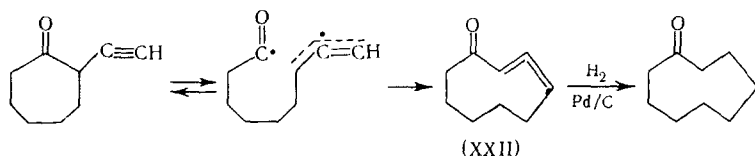
Соотношение XVIII и XIX в условиях фотостационарного равновесия составляет 7 : 40²¹³. УФ-облучение циклодецен-3-она приводит к смеси 2-винилциклооктанона и исходного кетона в соотношении 2 : 5²¹⁴. Аналогично из 2,2-диметилциклопентен-3-она получен 2-изобутенилциклопентанон²¹⁵.

При фотолизе кетостероидного соединения (XX) выделена смесь *цис*- и *транс*-изомеров (XXI, а и б), что свидетельствует о промежуточном образовании ацил-алкильного бирадикала²¹⁶:



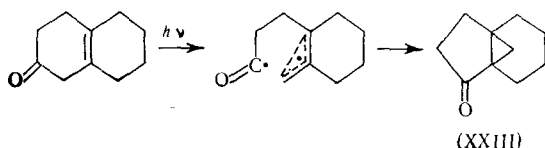
Описаны примеры изомеризации бициклических кетонов, содержащих пятичленные ²¹⁷, ²¹⁸ и шестичленные ²¹⁰ циклы в кетоны с четырехчленными циклами.

Ацетилен-алленовая перегруппировка. Карлсон и Хентон ²¹⁹ описали интересную перегруппировку 2-этинилциклогептанона в циклический аллен:

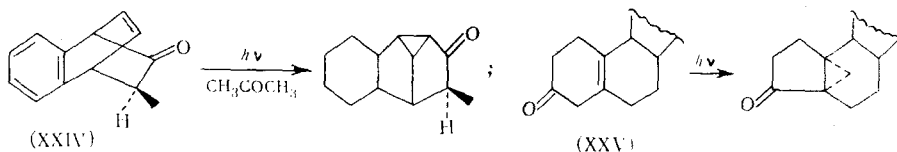


Соединение (XXII) не удалось выделить в индивидуальном состоянии, но в результате его восстановления с хорошим выходом получен циклонанон.

Перегруппировки с образованием и раскрытием циклов относятся к фотохимическим процессам, в которых происходит преимущественно образование или расщепление циклопропанового кольца. УФ-облучение раствора 2-кето-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидронафталина в трет.-бутиловом спирте ²²⁰, ²²¹ дает трициклический кетон (XIII) с выходом 60%:

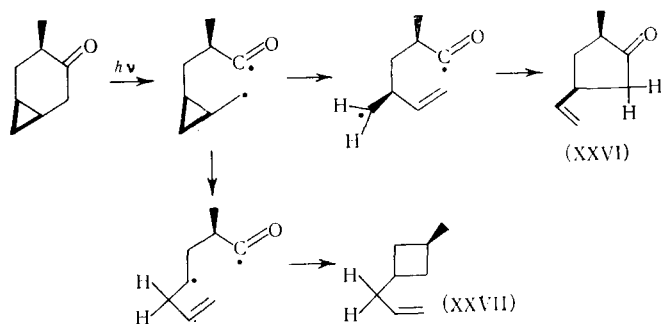


Циклопропановые углеводороды получают при фотолизе только шестичленных β,γ -непредельных кетонов ²²⁰, ²²¹–²²⁴. Природа растворителя оказывает существенное влияние на направление фотолиза. Например, облучение кетона (XXIV) в ацетоне приводит к изомерному кетону, выход которого составил 70%. В циклогексановом растворе из XXIV образуются только кетен и нафталин ²²³:



Фотолиз β,γ -непредельного 3-кетостероида (XXV) так же, как и XXIV, протекает стереонаправленно и необратимо ²²¹, ²²². Это свидетельствует, по-видимому, о том, что разрыв C—C-связи и миграция ацильной группы осуществляются синхронно. Такое предположение находится в соответствии с конформацией (XXV).

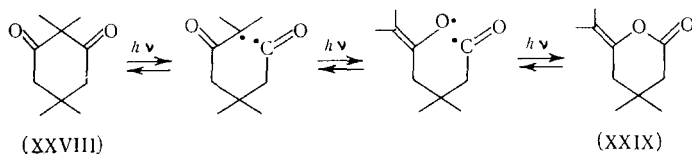
Облучение (—) *цис*-каранона-4 вызывает C,C-миграцию ацильной группы с раскрытием циклопропанового кольца ²²⁵:



Реакция необратима. Отношение **XXVI**:**XXVII** ~ 3 : 1.

2. С,О-миграция

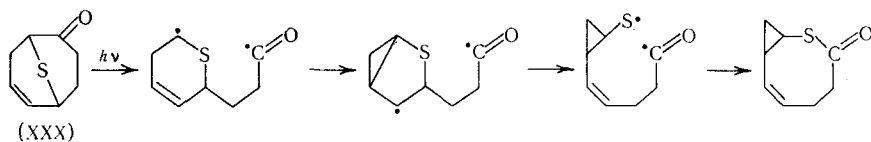
Фотолиз **XXVIII** приводит к установлению в растворе фотостационарного равновесия между **XXVIII** и **XXIX**²²⁹. Соотношение **XXIX**:**XXVIII** = 92 : 3,6.



Аналогично протекает перегруппировка и других циклических кетон, которые содержат две²²⁷ или три²²⁸ карбонильных группы, расположенных в β-положении друг к другу.

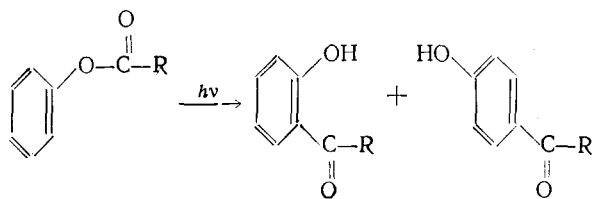
3. С,S-миграция

К этому типу фотопревращений относится недавно описанная перегруппировка тиакетона (**XXX**)²²⁹. Один из ее наиболее вероятных механизмов:



4. О,С-миграция

О,С-миграция ацильных групп наблюдалась при фотолизе сложных эфиров. Наиболее известна фотоперегруппировка Фриса:

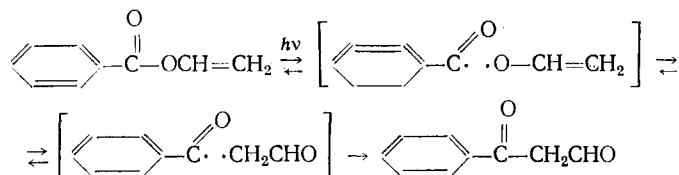


Кобза²³⁰ предложил свободнорадикальный механизм этой реакции, согласно которому первоначально происходит диссоциация связи между

карбонильной группой и эфирным атомом кислорода. Радикальный механизм фотоперегруппировки ариловых эфиров получил довольно широкое распространение, главным образом благодаря тому, что наряду с оксифенилалкилкетонами в реакционной смеси всегда присутствовал фенол.

Однако, как недавно показано ²³¹, квантовый выход кетонов не зависит от природы растворителя, в то время как выход фенола резко падает с увеличением вязкости среды. Следовательно, образование кетонов происходит преимущественно по молекулярному механизму, а фенола — по свободнорадикальному.

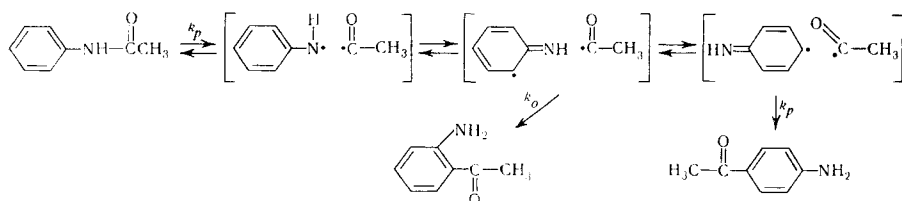
УФ-облучение винилбензоата инициирует перегруппировку по следующей вероятной схеме ²³²:



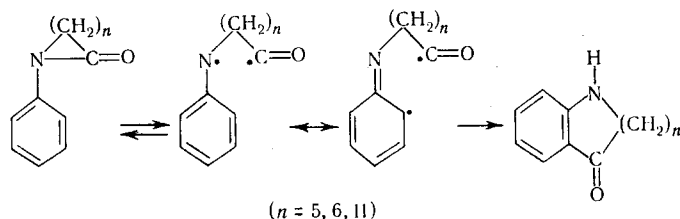
При фотолизе 1-циклогексенилбензоатов также предполагается промежуточное образование бензоильных радикалов ²³³

5. N,C-миграция

N-Ациланилиды при УФ-облучении претерпевают изомеризацию, аналогичную вышеописанной перегруппировке ариловых эфиров, с образованием смеси *o*- и *p*-ацетанилидов ²³⁴. Шизука ²³⁵ предложил радикальный механизм этой реакции:



На основании квантового выхода *o*- и *p*-ацетанилидов вычислено отношение констант скоростей рекомбинации радикалов $k_p : k_o : k_r = 1 : 0,35 : 0,6$. Это отношение хорошо коррелируется с величинами «дополнительной» π -электронной плотности на атоме азота и углеродных атомах бензольного ядра в *o*- и *p*-положениях: $\rho_N : \rho_o : \rho_p = 1 : 0,46 : 0,66$ (отношение получено расчетным путем). Наличие алкильного заместителя при атоме азота в ацетанилиде не препятствует миграции ацильной группы в ядро ²³⁶. На основе рассмотренной реакции Фишер ²³⁶ разработал препаративный метод синтеза макроциклических гетероциклов:



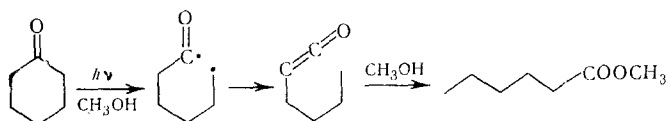
VI. ФОТОИНИЦИИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ

1. Реакции с образованием непредельных альдегидов и кетенов

Известно большое число примеров образования непредельных альдегидов при фотолизе кетонов в растворе с участием свободных радикалов, диспропорционирующих в клетке растворителя (гл. II).

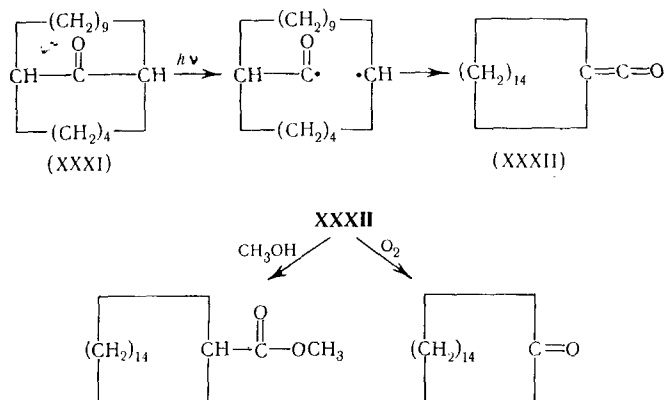
Реакция хорошо освещена в монографиях^{29, 34, 35} и поэтому в настоящем обзоре подробно не рассматривается.

В результате диспропорционирования ацил-алкильных бирадикалов, возникающих при фотолизе циклических кетонов, помимо непредельного альдегида может образоваться кетен. Если реакцию проводят в присутствии воды, спирта или амина, кетены превращаются, соответственно, в кислоты, сложные эфиры или амиды^{48, 237}. Например, основной продукт фотолиза циклогексанона в метаноле — метиловый эфир капроновой кислоты²³⁷:



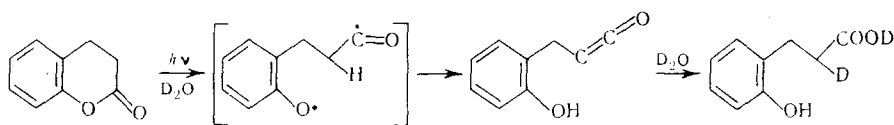
В отличие от циклогексанона, при фотолизе спиртового раствора циклопентанона²³⁷ получается только незначительное количество метилвалерата: в данном случае основную роль играет второе направление диспропорционирования ацил-алкильного бирадикала, приводящее к непредельному альдегиду.

Образование кетенов чаще происходит при УФ-облучении полициклических кетонов^{48, 49, 194, 238–241}. В зависимости от условий из бициклических кетонов типа (XXXI) могут быть синтезированы макроциклические сложные эфиры или кетоны:



Сложный эфир возникает при проведении реакции в среде CCl_4 — CH_3OH , кетоны — в CCl_4 в присутствии кислорода²⁴¹.

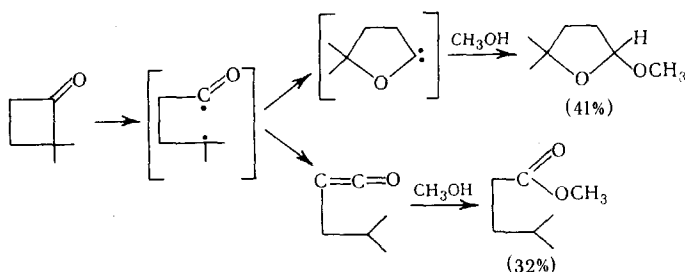
Интересная перегруппировка с раскрытием цикла наблюдалась²³¹ при облучении циклического лактона в водно-диоксановом растворе:



Промежуточное образование кетена установлено с помощью изотопного метода ^{231–252}.

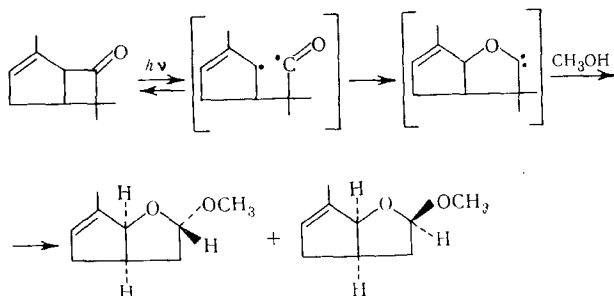
2. Реакции с образованием оксакарбенов

В ряде работ ^{237, 243–252}, опубликованных в последние годы, сообщается о новом типе фотораспада циклических кетонов через стадию генерирования α -оксакарбенов. Рассматриваемая реакция имеет место, как правило, при фотолизе спиртовых растворов напряженных циклических кетонов ²³⁷: циклобутанонов ^{244, 245, 248, 250}, циклобутандионов ^{246, 247}, камфоры ²⁵², циклокамфанона ²⁴³.



С участием карбена, вероятно, происходит также фотопревращение о-фталевого альдегида ²⁵¹. Оксакарбен легко образуется при фотолизе алифатических ²⁴⁹ и шестичленных циклических силакетонов ²³⁷, в которых атом кремния связан с карбонильной группой.

Доказательство участия ацилалкильного бирадикала в образовании оксакарбена получил Эрман ²⁵³ на основании анализа продуктов фотолиза бициклического кетона:

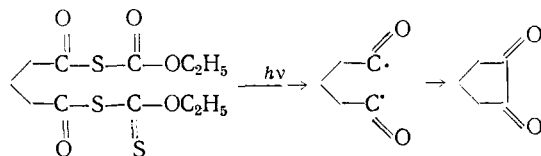


Идентификация в продуктах реакции двух эпимерных бициклических ацеталей свидетельствует о том, что диссоциация углерод-углеродной связи, соседней с карбонильной группой, предшествует возникновению оксакарбена.

Известны примеры, когда реакции фотолиза кетонов с участием карбена протекают стереоспецифично ^{244, 248, 249}. В этих случаях, вероятно, имеет место согласованный механизм диссоциации C—C-связи и образования карбена.

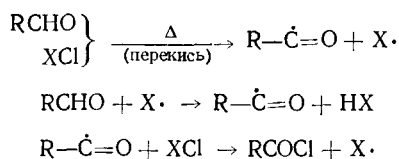
VII. ПРОЧИЕ РЕАКЦИИ

Ацильные радикалы способны димеризоваться, давая α -дикетоны. Эта реакция наблюдалась при УФ-облучении уксусного¹, пропионового²⁵⁴ и изовалерианового альдегидов²⁵⁴, окислении ацетальдегида кислотородом²⁵⁵, триацетатом марганца²⁷, при взаимодействии перфторацетилхлоридов с карбонилем никеля⁶⁶, радиолизе ацетона⁴². Описан интересный пример внутримолекулярной рекомбинации ацильных радикалов в результате фоторазложения бис-S-ацилксантата⁵⁸:



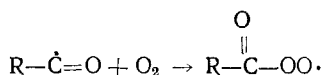
В присутствии доноров водорода ацильные радикалы превращаются в альдегиды^{54, 63, 65}.

При взаимодействии ацильных радикалов с хлористым сульфуром^{10-12, 256}, *трет.*-бутилгипохлоритом⁶⁻⁸, α -ацил-*втор*-алкилгипохлоритами⁷⁴, четыреххлористым углеродом^{16, 68, 69, 173}, бромтрихлорметаном^{13, 14}, N-бромсукцинимидом¹⁴ они отрывают атом галоида, давая галоидангидриды кислот. Процесс получения ацилгалогенидов из альдегидов при использовании указанных выше галоидирующих реагентов имеет цепной механизм:



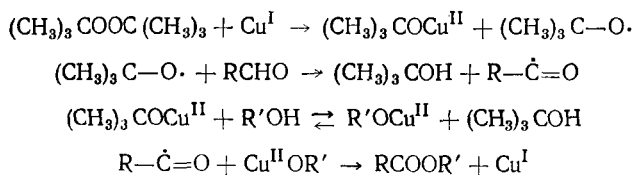
где $\text{X} \cdot = \text{трет.}-\text{BuO} \cdot, \cdot\text{SO}_2\text{Cl}, \cdot\text{CCl}_3$ и др.

Ацильные радикалы легко присоединяют кислород, превращаясь в пероксирадикалы²⁵⁷:



Эта реакция лежит в основе промышленных процессов получения уксусной кислоты и уксусного ангидрида окислением ацетальдегида²⁵⁵.

При разложении ди-*трет.*-бутилперекиси в спиртовых или фенольных растворах альдегидов в присутствии каталитических количеств ($\sim 10^{-3} \text{ M}$) солей металлов переменной валентности (Cu, Co, Fe, Mn) получают алкил- или фенилбензоаты²⁵⁸. Образование эфиров — результат одноэлектронного окисления ацильных радикалов окисной формой катализатора:



Наиболее легко ацильные радикалы отдают электрон при взаимодействии с солями Cu^{II} и Co^{III} .

Распад водной перекиси водорода в присутствии CO , солей железа и различных органических соединений приводит к получению карбоновых кислот⁷⁰. Сделано предположение⁷⁰, что в этом процессе промежуточные ацильные радикалы превращаются в ацилий-катионы.

Окисление $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}=\text{O}$ с переносом электрона постулируется как одна из стадий декарбоксилирования пировиноградной кислоты ионами Mn^{III} ²⁵⁹ и Co^{III} ²⁶⁰.

Одноэлектронное окисление ацильных радикалов, вероятно, имеет место также в следующих процессах, катализируемых солями меди: реакции разложения *трет.*-бутилпербензоата в альдегидах^{261, 262}, фотолизе диацетила^{263, 294}, радиолизе ацетона²⁶⁵, при окислении альдегидов реактивом Фентона²⁶⁶.

Таким образом, благодаря простоте получения и разнообразию химических свойств ацильных радикалов они находят все более широкое применение в органической химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. S. Kharasch, W. H. Urry, B. M. Kuderma, J. Org. Chem., **14**, 248 (1949).
2. J. E. Bennett, B. Mile, B. Ward, Chem. Commun., **1969**, 13.
3. U. Schmidt, K. H. Kabitzke, K. Markau, Angew. Chem., Intern. Ed., **4**, 355 (1965).
4. U. Schmidt, K. H. Kabitzke, K. Markau, Monatsh. Chem., **97**, 1000 (1966).
5. S. Noda, K. Fueki, Z. Kuri, J. Chem. Phys., **49**, 3287 (1968).
6. C. Walling, M. J. Mintz, J. Am. Chem. Soc., **89**, 1515 (1967).
7. D. Ginsburg, Там же, **73**, 702 (1951).
8. C. E. Castro, F. F. Rust, Там же, **83**, 4928 (1961).
9. C. Walling, E. A. McElhill, Там же, **73**, 2927 (1951).
10. M. Arai, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **81**, 1450 (1960).
11. M. Arai, Bull. Chem. Soc. Japan., **37**, 1280 (1964).
12. M. Arai, Там же, **38**, 252 (1965).
13. K. H. Lee, Tetrahedron, **24**, 4793 (1968).
14. E. P. Chang, R. L. Huang, K. H. Lee, J. Chem. Soc., **1969B**, 878.
15. Э. А. Тросман, X. С. Багдасарьян, ЖФХ, **38**, 141 (1964).
16. E. F. P. Harris, W. A. Waters, J. Chem. Soc., **1952**, 3108.
17. C. E. H. Bawn, T. P. Hobin, L. Raphael, Proc. Roy. Soc., **237**, 313 (1956).
18. Р. В. Кереселидзе, Канд. диссерт., ИОХ АН СССР, М., 1969.
19. М. Г. Виноградов, Р. В. Кереселидзе, Г. И. Никишин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 1195.
20. T. A. Cooper, W. A. Waters, J. Chem. Soc., **1964**, 1538.
21. K. B. Wiberg, P. C. Ford, J. Am. Chem. Soc., **91**, 124 (1969).
22. W. A. Mosher, G. L. Driscoll, Там же, **90**, 4189 (1968).
23. K. B. Wiberg, P. A. Lepse, Там же, **86**, 2612 (1964).
24. G. Hargreaves, L. H. Sutcliffe, Trans. Faraday Soc., **51**, 786 (1955).
25. K. K. Sengupta, S. Aditya, J. Indian Chem. Soc., **45**, 897 (1968).
26. The Chemistry of the carbonyl group, Intersci. Publ., L.—N. Y.—Sydney, 1966.
27. Г. И. Никишин, М. Г. Виноградов, С. П. Веренчиков, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 1835.
28. М. Г. Виноградов, С. П. Веренчиков, Г. И. Никишин, Кинетика и катализ, **12**, 45 (1971).
29. Дж. Калверт, Дж. Питтс, Фотохимия, «Мир», 1968.
30. A. Padwa, Tetrahedron Letters, **1964**, 3465.
31. W. H. Urry, A. Nishihara, J. H. Y. Niu, J. Org. Chem., **32**, 347 (1967).
32. Г. И. Никишин, М. Г. Виноградов, Р. В. Кереселидзе, ЖОрХ, **2**, 1918 (1966).
33. M. Tölgyesi, F. Márta, Acta phys. chem. Szeged, **14**, 27 (1968).
34. R. O. Kan, Organic Photochemistry, Mc Graw-Hill Book Co, 1966.
35. N. Turro, Molekular Photochemistry, N. Y., 1965, стр. 224.
36. R. Srinivason, в кн. Advances in Photochemistry, **1**, N. Y., 1963, стр. 87.
37. D. C. Neckers, Mechanistic Organic Photochemistry, N. Y., 1967.
38. Reactivity of the Photoexcited Organic Molecule, N. Y., 1967.
39. N. C. Yang, E. D. Feit, J. Am. Chem. Soc., **90**, 504 (1968).
40. G. S. Hammond, N. J. Turro, Science, **142**, 1541 (1963).

41. H. Morrison, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 3653.
42. В. А. Ларин, Н. В. Веселовская, *Химия высоких энергий*, **1**, 447 (1967).
43. P. Ausloos, J. F. Paulson, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5117 (1958).
44. R. Srinivasan, Там же, **81**, 1546 (1959).
45. R. L. Alumbaugh, G. O. Pritchard, B. Rickborn, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3225 (1965).
46. C. C. Badcock, M. J. Perona, G. O. Pritchard, B. Rickborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 543 (1969).
47. H. M. Frey, *Chem. Ind. (London)*, **1966**, 947.
48. G. Quinkert, *Angew. Chem.*, **77**, 229 (1965).
49. T. Matsui, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 3761.
50. W. W. Bristowe, M. Katayama, C. N. Trumbore, *J. Phys. Chem.*, **69**, 807 (1965).
51. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, *ДАН*, **140**, 405 (1961).
52. W. G. Bentrude, K. R. Darnall, *Chem. Comm.*, **1968**, 810.
53. E. J. Baum, R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc.*, **1968B**, 227.
54. D. L. Bunbury, C. T. Wang, *Canad. J. Chem.*, **46**, 1473 (1968).
55. C. W. Bird, *Chem. Comm.*, **1968**, 1537.
56. R. Simonaitis, J. N. Pitts, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1389 (1968).
57. P. A. Leermakers, P. C. Warren, G. F. Vesley, Там же, **86**, 1768 (1964).
58. D. H. R. Barton, M. V. George, M. Tomoeda, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 1967.
59. E. H. Hoffmeister, D. S. Tarbell, *Tetrahedron*, **21**, 2857 (1965).
60. E. H. Hoffmeister, D. S. Tarbell, Там же, **21**, 2865 (1965).
61. В. И. Дубченко, В. И. Коваленко, *ЖОрХ*, **4**, 381 (1968).
62. U. Schmidt, *Angew. Chem.*, **77**, 216 (1965).
63. U. Schmidt, *Angew. Chem. (Intern. Ed.)*, **4**, 146 (1965).
64. M. S. Kharasch, W. H. Urry, E. V. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1626 (1945).
65. H. G. Kuivila, E. J. Walsh, Там же, **88**, 571 (1966).
66. J. J. Drysdale, D. D. Coffman, Там же, **82**, 5111 (1960).
67. G. Chiusoli, G. Agnès, *Chim. e ind. (Milano)*, **46**, 548 (1964).
68. W. A. Thaler, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4278 (1966).
69. W. A. Thaler, Там же, **89**, 1902 (1967).
70. D. D. Coffman, R. Cramer, W. E. Mochel, Там же, **80**, 2882 (1958).
71. M. M. Brubaker, D. D. Coffman, H. H. Hech, Там же, **74**, 1509 (1952).
72. D. D. Coffman, P. S. Pinkney, F. T. Wall, W. H. Wood, H. S. Young, Там же, **74**, 3391 (1952).
73. R. Cramer, Там же, **79**, 6215 (1957).
74. E. J. Walsh, L. Witmer, M. McNeil, T. Wilcko, B. Orwig, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 77.
75. T. J. Wallace, R. J. Gritter, *J. Org. Chem.*, **26**, 5256 (1961).
76. D. Mackay, U. F. Marx, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4793.
77. M. R. Lalande, M.—J. Bourgeois, M. Y. Bazile, *C. r.*, **265C**, 525 (1967).
78. K. Hirota, M. Hatada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 1682 (1960).
79. M. Hatada, J. Takezaki, K. Hirota, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 166 (1964).
80. G. Rabilloud, *Bull. soc. chim. France*, **1966**, 634.
81. Л. А. Хейфиц, Г. П. Ильина, Г. И. Молдованская, *ЖОрХ*, **5**, 1636 (1969).
82. H. Stockmann, *J. Org. Chem.*, **29**, 245 (1964).
83. H. Muramatsu, K. Inukai, Там же, **27**, 1572, (1962).
84. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, ИЛ, М., 1960.
85. J. M. Bruce, E. Cutts, *J. Chem. Soc.*, **1966C**, 449.
86. J. M. Bruce, D. Greed, J. N. Ellis, Там же, **1967C**, 1486.
87. J. M. Bruce, J. N. Ellis, Там же, **1966C**, 1624.
88. H. Muramatsu, K. Inukai, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **65**, 1992 (1962).
89. L. H. Gale, *J. Org. Chem.*, **34**, 81 (1969).
90. Ч. Уоллинг, Э. Хойзер, в сб. *Органические реакции*, «Мир», **13**, 103 (1966).
91. G. Sosnovsky, *Free Radical Reactions in Preparative Organic Chemistry*, N. Y.—L., 1964.
92. C. H. Stiteler, J. R. Little, *Am. пат.* 2517732 (1950); *C. A.*, **44**, 10730g (1950).
93. E. C. Ladd, *Am. пат.* 2517684 (1950); *C. A.*, **44**, 10730d (1950).
94. U. S. Rubber, *Англ. пат.* 640537 (1950); *C. A.*, **45**, 1619a.
95. F. F. Rust, W. E. Vaughan, *Am. пат.* 2650253 (1953); *C. A.*, **48**, 13713 (1954).
96. Г. И. Никишин, М. Г. Виноградов, Р. В. Кереселидзе, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1967**, 1624.
97. S. Watanabe, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **68**, 1621 (1965); *C. A.*, **63**, 18158f.

98. R. L. Huang, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1749.
99. R. L. Huang, Там же, **1957**, 1342.
100. E. C. Ladd, Англ. пат. 636287 (1950); *C. A.*, **44**, 7870i (1950).
101. T. M. Patrick, Ам. пат. 2594489 (1952); *C. A.*, **47**, 1185d (1953).
102. R. L. Huang, C.-O. Ong, S.-H. Ong, *J. Chem. Soc.*, **1968C**, 2217.
103. T. M. Patrick, *J. Org. Chem.*, **17**, 1009 (1952).
104. T. M. Patrick, E. W. Gluesenkamp, Ам. пат. 2647921 (1953); *C. A.*, **48**, 1432 (1954).
105. E. W. Gluesenkamp, T. M. Patrick, Ам. пат. 2637742 (1953); *C. A.*, **48**, 3998 (1954).
106. U. S. Rubber, Англ. пат. 635934 (1950); *C. A.*, **44**, 7867d (1950).
107. N. P. Buu-Hoi, *Rec. trav. chim.*, **72**, 84 (1953).
108. R. Dulou, Y. Chretien-Bessiere, H. Desalbres, J. P. Montheard, *C. r.*, **261**, 4767 (1965).
109. T. M. Patrick, *J. Org. Chem.*, **17**, 1269 (1952).
110. E. C. Ladd, Ам. пат. 2621212 (1952); *C. A.*, **47**, 9351 (1953).
111. M. Okawara, Y. Komeda, E. Imoto, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **58**, 705 (1955); *C. A.*, **50**, 11245f (1956).
112. E. C. Ladd, Ам. пат. 2533944 (1951); *C. A.*, **45**, 4741 (1951).
113. E. C. Ladd, Ам. пат. 2560770 (1952); *C. A.*, **46**, 9584d (1952).
114. A. Mondon, *Angew. Chem.*, **64**, 224 (1952).
115. J. D. La Zerte, R. J. Koshar, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 910 (1955).
116. H. Muramatsu, S. Moriguchi, I. Kan, *J. Org. Chem.*, **31**, 1306 (1966).
117. L. H. Sommer, D. L. Bailey, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1613 (1954).
118. А. Д. Петров, Е. А. Чернышев, М. Биску, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 1445.
119. J. G. Marsden, Ам. пат. 2989559 (1961); *C. A.*, **55**, 22132 (1961).
120. J. Weinstock, S. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6243 (1957).
121. R. Dowbenko, *Tetrahedron*, **20**, 1843 (1964).
122. E. C. Ladd, Ам. пат. 2517685 (1950); *C. A.*, **44**, 10730 (1950).
123. M. Julia, M. Maumy, *Bull. soc. chim. France*, **1966**, 434.
124. R. Dulou, G. Chretien-Bessiere, H. Desalbres, *C. r.*, **258**, 603 (1964).
125. J. P. Montheard, Там же, **260**, 577 (1965).
126. J. W. Wilt, A. Levin, *J. Org. Chem.*, **27**, 2319 (1962).
127. C. E. Stoops, C. L. Furrow, Там же, **26**, 3264 (1961).
128. K. Hirota, S. Iizuka, H. Ochi, M. Hatada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 115 (1963).
129. S. Iizuka, M. Hatada, K. Hirota, Там же, **36**, 817 (1963).
130. A. Shingyouchi, M. Hatada, K. Hirota, Там же, **37**, 1320 (1964).
131. K. Hirota, A. Shingyouchi, M. Hatada, *Annual Rep. of JARRP*, **4**, 227 (1962).
132. F. Liška, V. Dědek, B. Chuťný, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **33**, 1299 (1968).
133. R. H. Wiley, J. R. Harrell, *J. Org. Chem.*, **25**, 903 (1960).
134. P. De Mayo, J. B. Stothers, W. Templeton, *Canad. J. Chem.*, **39**, 488 (1961).
135. Ю. Сасадзима, К. Сима, Х. Сакураи, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **86**, 1299 (1965).
136. Н. В. Комаров, В. К. Роман, Л. И. Комарова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1464.
137. М. Г. Виноградов, Р. В. Кереселидзе, Г. Г. Гачечиладзе, Г. И. Никишин, Там же, **1969**, 322.
138. Г. И. Никишин, М. Г. Виноградов, Р. В. Кереселидзе, Авт. свид. СССР 186424 (1966); Бюл. изобр., **1966**, № 19, 23.
139. Г. И. Никишин, М. Г. Виноградов, Р. В. Кереселидзе, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1846.
140. М. Г. Виноградов, Р. В. Кереселидзе, Г. И. Никишин, Авт. свид. СССР 186423 (1965); Бюл. изобр., **1966**, № 19, 23.
141. М. Г. Виноградов, Р. В. Кереселидзе, Г. И. Никишин, Авт. свид. 218153 (1967); Бюл. изобр., **1968**, № 17, 20.
142. М. Г. Виноградов, Р. В. Кереселидзе, Г. И. Никишин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 318.
143. М. Г. Виноградов, Р. В. Кереселидзе, Г. И. Никишин, Там же, **1970**, 1056.
144. H. H. Schlubach, V. Franzen, E. Dahl, *Ann.*, **587**, 124 (1954).
145. F. F. Rust, F. H. Seubold, W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3258 (1948).
146. A. L. J. Beckwith, G. W. Evans, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 130.
147. R. L. Huang, H. H. Lee, Там же, **1964**, 2500.

148. M. S. Kharasch, D. Schwartz, M. Zimmermann, W. Nudenberg, J. Org. Chem., **18**, 1051 (1953).
149. W. H. Urry, D. J. Trecker, H. D. Hartzler, Там же, **29**, 1663 (1964).
150. W. H. Urry, A. Nishihara, J. H. Y. Niu, Там же, **32**, 347 (1967).
151. E. J. Walsh, H. G. Kuivila, J. Am. Chem. Soc., **88**, 576 (1966).
152. L. Kaplan, Там же, **88**, 1833 (1966).
153. E. J. Kupchik, R. J. Kiesel, J. Org. Chem., **29**, 3690 (1964).
154. B. Barnett, Ам. пат. 2513615 (1950); C. A., **44**, 9475 (1950).
155. R. F. Moore, W. A. Waters, J. Chem. Soc., **1953**, 238.
156. A. Mackor, Th. A. J. W. Wajer, Th. J. de Boer, Tetrahedron, **24**, 1623 (1968).
157. M. S. Kharasch, M. Zimmermann, W. Zimmt, W. Nudenberg, J. Org. Chem., **18**, 1045 (1953).
158. L. Horner, W. Noumann, Ann., **587**, 81 (1954).
159. K. Alder, Th. Noble, Ber., **76**, 55 (1943).
160. R. Huisgen, F. Jakob, Ann., **590**, 37 (1954).
161. A. L. J. Beckwith, R. J. Leydon, Austr. J. Chem., **21**, 817 (1968).
162. A. L. J. Beckwith, R. J. Leydon, Там же, **19**, 1381 (1966).
163. T. Caronna, G. P. Gardini, F. Minisci, Chem. commun., **1969**, 201.
164. D. E. Applequist, L. Kaplan, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2194 (1965).
165. D. I. Schuster, J. D. Roberts, J. Org. Chem., **27**, 51 (1962).
166. C. Rüchardt, H. Trautwein, Chem. Ber., **98**, 2478 (1965).
167. J. W. Wilt, H. Philip, J. Org. Chem., **24**, 441 (1959).
168. J. W. With, B. H. Philip, Там же, **25**, 891 (1960).
169. J. A. Berson, C. J. Olsen, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3178 (1962).
170. K. E. J. Barrett, W. A. Waters, Disc. Faraday Soc., **1953**, 221.
171. E. F. P. Harris, W. A. Waters, Nature, **170**, 212 (1952).
172. J. W. Wilt, M. P. Stumpf, J. Org. Chem., **30**, 1256 (1965).
173. S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2916 (1947).
174. D. Y. Curtin, M. J. Hurwitz, Там же, **74**, 5381 (1952).
175. W. H. Urry, N. Nicolaides, Там же, **74**, 5163 (1952).
176. F. H. Seubold, Там же, **75**, 2532 (1953).
177. L. H. Slauch, Там же, **81**, 2262 (1959).
178. D. Y. Curtin, J. C. Kauer, J. Org. Chem., **25**, 880 (1960).
179. C. Rüchardt, Chem. Ber., **94**, 2599, 2609 (1961).
180. C. Rüchardt, S. Eichler, Там же, **95**, 1921 (1962).
181. W. A. Bonner, F. D. Mango, J. Org. Chem., **29**, 29 (1964).
182. J. W. Wilt, L. L. Maravetz, J. F. Zawadzki, Там же, **31**, 3018 (1966).
183. D. D. Tanner, F. C. P. Law, J. Am. Chem. Soc., **91**, 7535 (1969).
184. L. K. Montgomery, J. W. Matt, J. R. Webster, Там же, **89**, 923 (1967).
185. B. M. Vittimberga, Tetrahedron Letters, **1965**, 2383.
186. J. W. Wilt, C. A. Schneider, J. Org. Chem., **26**, 4196 (1961).
187. F. H. Seubold, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3732 (1954).
188. L. H. Slauch, E. F. Magoon, V. P. Guinn, J. Org. Chem., **28**, 2643 (1963).
189. J. W. Wilt, O. Kolewe, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2071 (1965).
190. F. Rust, F. H. Seubold, W. E. Vaughan, Там же, **70**, 4253 (1948).
191. E. C. Ladd, Ам. пат. 2552980 (1951); C. A., **45**, 9554 (1951).
192. R. Cramer, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6215 (1957).
193. V. V. Rheenen, Tetrahedron Letters, **1969**, 985.
194. C. D. Gutsche, J. W. Baum, J. Am. Chem. Soc., **90**, 5862 (1968).
195. J. E. Starr, R. H. Eastman, J. Org. Chem., **31**, 1393 (1966).
196. G. Quinkert, K. Opitz, W. W. Wiersdorff, J. Weinlick, Tetrahedron Letters, **1963**, 1863.
197. C. H. Bamford, R. G. W. Norrish, J. Chem. Soc., **1938**, 1531.
198. J. R. Majer, C. Olavesen, J. C. Robb, J. Chem. Soc., **1969A**, 893.
199. J. B. Conant, C. N. Webb, W. C. Mendum, J. Am. Chem. Soc., **51**, 1246 (1929).
200. J. Hill, J. Iriarte, K. Schaffner, O. Jeger, Helv. chim. acta, **49**, 292 (1966).
201. K. Schaffner, Chimia, **19**, 575 (1965).
202. K. B. Wiberg, W. H. Richardson, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2800 (1962).
203. J. W. Wilt, V. P. Abegg, J. Org. Chem. **33**, 923 (1968).
204. E. F. Kiefer, D. A. Carlson, Tetrahedron Letters, **1967**, 1617.
205. Y. Ogata, K. Takagi, Y. Izawa, Tetrahedron, **24**, 1617 (1968).
206. L. P. Tenney, D. W. Boykin, R. E. Lutz, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1835 (1966).
207. G. Büchi, E. M. Burgess, Там же, **82**, 4333 (1960).
208. P. E. Eaton, Tetrahedron Letters, **1964**, 3695.
209. F. A. L. Anet, D. P. Mullis, Там же, **1969**, 737.
210. W. F. Eрман, H. C. Kretschmar, J. Am. Chem. Soc., **89**, 3842 (1967).
211. R. L. Cargill, M. E. Beckham, A. E. Siebert, J. Dorn, J. Org. Chem., **30**, 3647 (1965).
212. L. A. Paquette, R. F. Eizenber, J. Am. Chem. Soc., **89**, 6205 (1967).

213. J. K. Crandall, J. P. Arrington, J. Hen, Там же, **89**, 6208 (1967).
214. R. G. Carlson, J. H. Bateman, Tetrahedron Letters, **1967**, 4151.
215. L. A. Paquette, R. F. Eizember, O. Cox, J. Am. Chem. Soc., **90**, 5135 (1968).
216. M. Fischer, B. Zeeh, Chem. Ber., **101**, 2360 (1968).
217. D. I. Schuster, M. Axelrod, J. Auerbach, Tetrahedron Letters, **1963**, 1911.
218. D. E. Bays, R. C. Cookson, J. Chem. Soc., **1967B**, 226.
219. R. G. Carlson, D. E. Henton, Chem. Commun., **1969**, 674.
220. J. R. Williams, H. Ziffer, Там же, **1967**, 194.
221. J. R. Williams, H. Ziffer, Tetrahedron, **24**, 6725 (1968).
222. J. R. Williams, H. Ziffer, Chem. Commun., **1967**, 469.
223. J. Ipaktschi, Tetrahedron Letters, **1969**, 215.
224. H. Hart, R. K. Murray, Там же, **1969**, 379.
225. D. C. Heckert, P. J. Kropp, J. Am. Chem. Soc., **90**, 4911 (1968).
226. H. Nozaki, Z. Yamaguti, R. Noyori, Tetrahedron Letters, **1965**, 37.
227. J. Rigaudy, P. Derible, Bull. soc. chim. France, **1965**, 3047, 3055, 3061.
228. H. U. Hostettler, Tetrahedron Letters, **1965**, 1941.
229. A. Padwa, A. Battisti, E. Shefter, J. Am. Chem. Soc., **91**, 4000 (1969).
230. H. Kobsa, J. Org. Chem., **27**, 2293 (1962).
231. M. R. Sandner, E. Hedaya, D. Y. Trecker, J. Am. Chem. Soc., **90**, 7249 (1968).
232. R. A. Finnegan, A. W. Hagen, Tetrahedron Letters, **1963**, 365.
233. M. Felkimer-Gorodetsky, Y. Mazur, Там же, **1963**, 369.
234. D. Elad, Там же, **1963**, 873.
235. H. Shizuka, Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 52, 57 (1969).
236. M. Fischer, Tetrahedron Letters, **1968**, 4295.
237. P. Yates, Pure Appl. Chem., **16**, 93 (1968).
238. G. Quinkert, B. Wegemund, F. Homburg, G. Cimbollek, Chem. Ber., **97**, 958 (1964).
239. G. Quinkert, Angew. Chem., **74**, 218 (1962).
240. G. Quinkert, E. Blanke, F. Homburg, Chem. Ber., **97**, 1799 (1964).
241. H. Nozaki, T. Mori, R. Noyori, Tetrahedron Letters, **1967**, 779.
242. L. A. Paquette, R. F. Eizember, J. Am. Chem. Soc., **91**, 7108 (1969).
243. P. Yates, L. Kilmurry, Там же, **88**, 1564 (1966).
244. H. U. Hostettler, Tetrahedron Letters, **1965**, 687.
245. H. U. Hostettler, Helv. chim. acta, **49**, 2417 (1966).
246. R. F. C. Brown, R. K. Solly, Tetrahedron Letters, **1966**, 66.
247. H. H. Staab, J. Ipaktschi, Там же, **1966**, 583.
248. G. Quinkert, G. Cimbollek, G. Buhg, Там же, **1966**, 4573.
249. A. G. Brook, J. M. Duff, J. Am. Chem. Soc., **89**, 454 (1967).
250. N. J. Turro, R. M. Southam, Tetrahedron Letters, **1967**, 545.
251. K. F. Cohen, J. T. Pinhey, R. J. Smith, Там же, **1968**, 4729.
252. W. C. Agosta, D. K. Herron, J. Am. Chem. Soc., **90**, 7025 (1968).
253. W. F. Erman, Там же, **89**, 3828 (1967).
254. G. Leuscher, K. Pfordte, Ann., **622**, 6 (1959).
255. Д. В. Мушенко, Г. Н. Гвоздовский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **14**, 263 (1969).
256. M. Arai, Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 1272 (1962).
257. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе, «Наука», 1965.
258. Г. И. Никишин, М. Г. Виноградов, С. И. Моряшева, Кинетика и катализ, **11**, 1384 (1970).
259. A. Y. Drummond, W. A. Waters, J. Chem. Soc., **1955**, 497.
260. K. Jijie, M. Santappa, Indian J. Chem., **6**, 262 (1968).
261. G. Sosnovsky, N. C. Yang, J. Org. Chem., **25**, 899 (1960).
262. M. S. Kharasch, G. Sosnovsky, N. C. Yang, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5819 (1959).
263. H. E. De La Mare, J. K. Kochi, F. F. Rust, Там же, **83**, 2013 (1961).
264. H. E. De La Mare, J. K. Kochi, F. F. Rust, Там же, **85**, 1437 (1963).
265. В. А. Ларин, Г. Л. Ермакова, Н. А. Бах, Химия высоких энергий, **3**, 121 (1969).
266. D. J. Mackinnon, W. A. Waters, J. Chem. Soc., **1953**, 323.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
АН СССР, Москва