

УДК 541.15; 547.214

ПЕРЕГРУППИРОВКИ БИРАДИКАЛОВ С МИГРАЦИЕЙ АЛКИЛА ИЛИ ВОДОРОДА

P. X. Фрейдлина и A. Б. Терентьев

В статье дан обзор работ, опубликованных за последние десять лет, посвященных перегруппировкам бирадикалов. Показано, что в отличие от монорадикалов, для которых неизвестны примеры надежно установленных перегруппировок с 1,2-миграцией алкила или водорода, в бирадикалах такие перегруппировки обнаружены. Обобщены данные по типам перегруппировок бирадикалов с 1,2-миграцией алкила и 1,2; 1,4 и 1,5-миграцией водорода от углерода к углероду или от углерода к кислороду. Обсуждены имеющиеся данные по механизму перегруппировок.

Библиография — 65 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	294
II. Перегруппировки с 1,2-миграцией алкила	295
III. Перегруппировки с миграцией водорода	303
1. Миграция водорода от углерода к углероду	303
2. Миграция водорода от углерода к кислороду	311

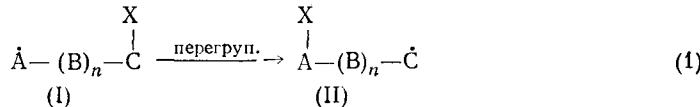
I. ВВЕДЕНИЕ

Исследование перегруппировок органических радикалов является сравнительно молодой областью химии. Полученные здесь результаты обобщены в ряде обзоров¹⁻⁴. В литературе, насколько нам известно, нет ни одного обзора, специально посвященного перегруппировкам бирадикалов. Между тем, такие, до некоторой степени экзотические, соединения могут дать уникальные результаты⁵. Действительно, в области перегруппировок исследование бирадикалов дало результаты принципиального значения, важные как для синтетической органической химии, так и, в особенности, для понимания химических свойств бирадикалов и их сравнения со свойствами монорадикалов. Нам представляется, что наиболее интересным и новым здесь является обнаружение перегруппировок бирадикалов с 1,2-миграцией алкила и водорода. Такие перегруппировки неизвестны в химии монорадикалов, хотя во многих работах постулируется 1,2-миграция водорода или метила. Однако обычно описываемые в этих работах превращения могут найти альтернативную трактовку, не включающую указанные перегруппировки^{1-4, 6, 7}. Первоначально необычные типы перегруппировок наблюдались в бирадикалах, генерированных фотохимически, однако в дальнейшем такие перегруппировки замечены в бирадикалах, полученных термически и иными путями. Таким образом, способность бирадикалов к перегруппировкам, по-видимому, является их общим свойством.

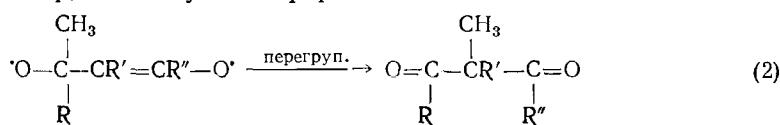
Рассматриваемая область перегруппировок еще очень молода, существенная часть примеров описана лишь в «письмах редактору» и кратких сообщениях. Очень мало экспериментальных данных имеется по вопросу

о механизме наблюдаемых превращений. Тем не менее, сам факт способности бирадикалов к перегруппировкам, неизвестным в химии монорадикалов, следует, по-видимому, считать установленным.

В отличие от перегруппировок в монорадикалах, протекающих по формальной схеме⁴:



когда мигрирующая частица (Х-фенил, галоид, водород и др.) связывается с атомом, несущим неспаренный электрон, и таким образом радикал (I) изомеризуется в радикал (II), обычно более стабильный, в бирадикалах во многих случаях перегруппировка идет таким образом, что в продукте перегруппировки бирадикала все электроны могут быть спарены, например, по следующей формальной схеме:



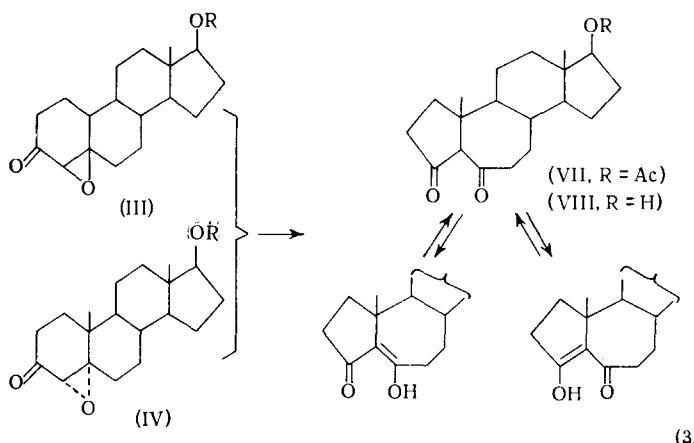
В некоторых работах высказано предположение о том, что образование таких соединений есть одна из движущих сил перегруппировки бирадикалов.

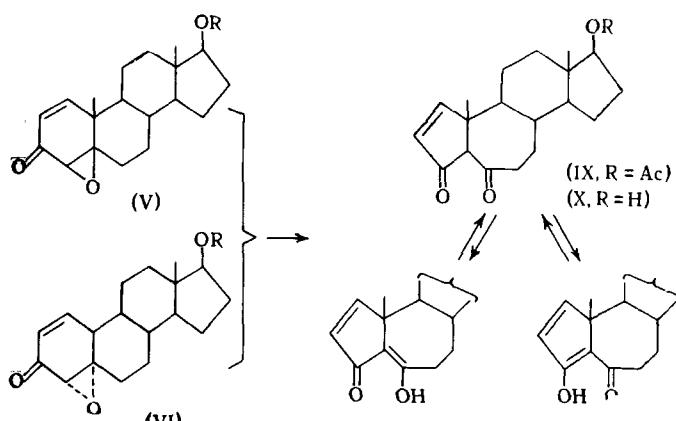
II. ПЕРЕГРУППИРОВКИ С 1,2-МИГРАЦИЕЙ АЛКИЛА

Обнаружены перегруппировки с 1,2-миграцией алкила в бирадикалах, генерированных фотохимически в системах как с $\pi\pi^*$ -возбуждением (α , β -эпоксикетоны), так и с $\pi\pi^*$ -возбуждением (арилэтилены), термически — разложением перекисей замещенных лактонов, а также присоединением триплетного метилена к олефинам.

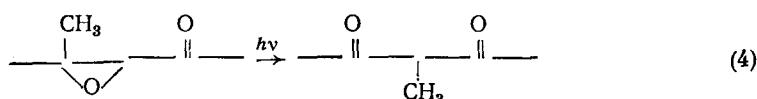
а. Фотохимическая перегруппировка α , β -эпоксикетонов

Впервые фотохимическая перегруппировка с 1,2-миграцией алкила была описана в 1962 г. на примерах стероидных эпоксикетонов⁶. Так, диастереомерные предельные и непредельные 3-оксо-4,5-эпоксистероиды (III—VI), независимо от конфигурации эпоксидного кольца в молекуле, при облучении УФ-светом с высоким выходом изомеризуются в соединения (VII—X) соответственно (см. схему 3).

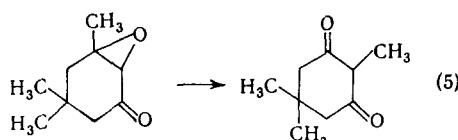




Вскоре аналогичная перегруппировка была установлена на более простых примерах: 3,4-эпокси-4-метил-2-пентанона, окиси изофорона и стереоизомерных окисях пулегона⁸. Во всех этих случаях, наряду с другими соединениями, были получены продукты изомеризации с 1,2-миграцией метила, что для простейшего примера может быть описано формальной схемой:



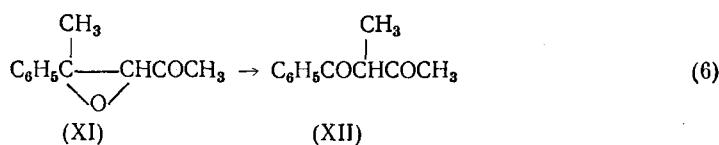
В этих первых работах не обсуждается механизм реакции. Однако в сообщении⁸ обращено внимание на необычный порядок расположения групп по их миграционной способности, а именно, оказалось, что метил мигрирует в этих системах в большей степени, чем фенил. Так, окись изофорона претерпевает фотохимическую изомеризацию с 1,2-миграцией метила в 2,5,5-триметил-циклогекса-1,3-дион по схеме:



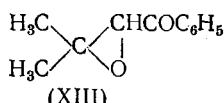
В то же время аналог окиси изофорона 2,3-эпокси-5,5-диметил-3-фенилциклогексанон при длительном облучении УФ-светом не дал продукта изомеризации с 1,2-миграцией фенила 5,5-диметил-2-фенилциклогекса-1,3-диона. Аналогичное различие в миграционной способности метила и фенила было в дальнейшем обнаружено на ряде других примеров⁹. Этот порядок увеличения миграционной способности $\text{C}_6\text{H}_5 \ll \text{CH}_3$ противоположен закономерностям, известным в области перегруппировок радикалов^{3, 4}. Расчет по методу МО показывает уменьшение легкости 1,2-перемещения от углерода к углероду в ряду: карбоний-ион > свободный радикал > карбанион, при этом энергетический барьер выше для миграции алкила по сравнению с арилом¹⁰.

Впервые взгляд на фотохимическое превращение α , β -эпоксикетонов в β -дикетоны, как на перегруппировку бирадикалов с 1,2-миграцией алкила, высказал Циммерман в 1964 г.⁹.

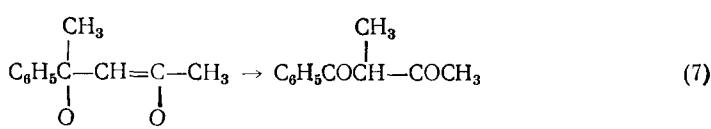
По данным⁹, 3,4-эпокси-4-фенил-2-пентанон (XI) фотохимически изомеризуется с 1,2-миграцией метила, образуя в качестве главного продукта (выход 25%) 3-бензоил-2-бутанон (XII),



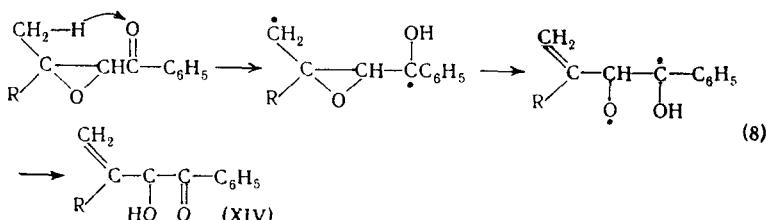
а изомерное соединение



не изомеризуется с 1,2-миграцией метила. Автор предположил, что в обоих случаях имеет место π^* возбуждение карбонильной группы, однако в соединении (XI) имеет место большая локализация возбужденного электрона (π^*) в карбонильной группе и вследствие этого большая вероятность β -элиминирования с гомолитическим разрывом окисного кольца по связи $\text{C}_\alpha-\text{O}$ с образованием, в конечном счете, бирадикала, который изомеризуется:



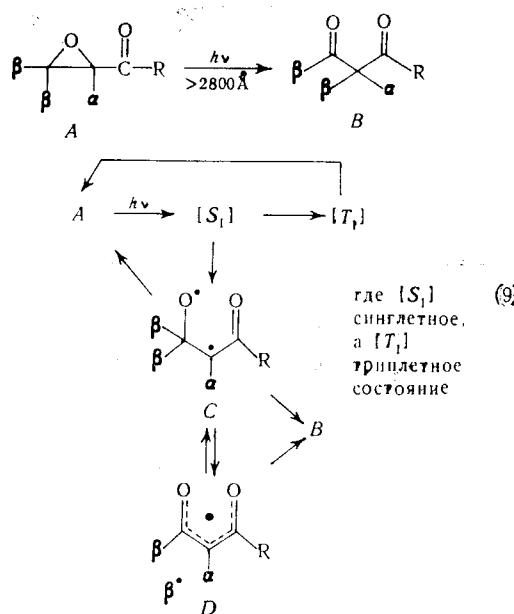
В случае соединения (XIII) возбужденный электрон делокализован как по фенильной, так и по карбонильной группе и менее доступен. В этом случае в молекуле имеют место 1,5- и 1,4-миграции водорода с образованием XIV



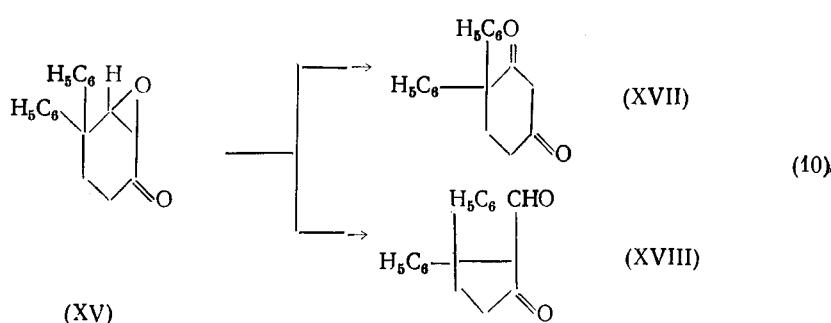
В настоящее время гомолитический механизм фотохимической перегруппировки α , β -эпоксикетонов в β -дикетоны получил широкое признание^{11, 12}. В работе⁹ автор не высказался в пользу какого-либо представления о механизме самой стадии миграции метила. Этот вопрос обсуждается в^{11, 12}. Авторы¹¹ рассматривают общий случай перегруппировки α , β -эпоксикетона A в β -дикетон B и описывают механизм этого превращения схемой (9). Так как перегруппировка эпоксикетонов не чувствительна к присутствию кислорода или к изменению природы растворителя и поскольку прибавление известных гасителей триплетного состояния (пипериден и 2,5-диметил-2,4-гексадиен) не оказывают влияния на скорость или направление перегруппировки, можно сделать заключение, что промежуточная бирадикальная частица C образуется преимущественно из синглетного состояния [S₁]. Малый квантовый выход такой перегруппировки, например, 0,03 для превращения 3,4-эпокси-4-метил-2-пентанона в 3-метил-2,4-пентадион, указывает или на малую эффективность перехода [S₁] → C, или на неблагоприятное для изомеризации конкурентное

* В символике авторов см. схему в⁹.

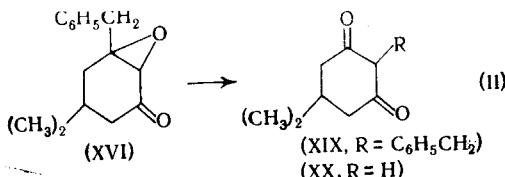
образование оксиранового кольца из *C*. Авторы считают, что мигрирующая группа имеет радикальный характер и что миграция может идти или по механизму фрагментации (двухстадийному) с образованием радикальной пары *D* в клетке растворителя или по синхронному (одностадийному) механизму с переходным состоянием близким к *D*. Исследуя экспериментально ряд примеров перегруппировок, авторы нашли доводы как в пользу промежуточного образования радикальной пары, так и в пользу синхронного механизма.



Изложенный взгляд на перегруппировку привел авторов к предположению, что особенно высокая миграционная способность должна наблюдаться для бензила и бензгидрила в качестве β -заместителей. Это было подтверждено изучением перегруппировки 2,3-эпокси-4,4-дифенилциклогексанона (XV) и 2,3-эпокси-3-бензил-5,5-диметилциклогексанона (XVI). Так, облучение раствора XV в эфире в течение 3,5 часов привело к 50%-ной конверсии исходного соединения, при этом с высоким выходом получена смесь XVII (1,2-миграция водорода в промежуточном бирадикале) и XVIII (1,2-миграция алкилзамещенного бензгидрила) в отношении 1 : 4



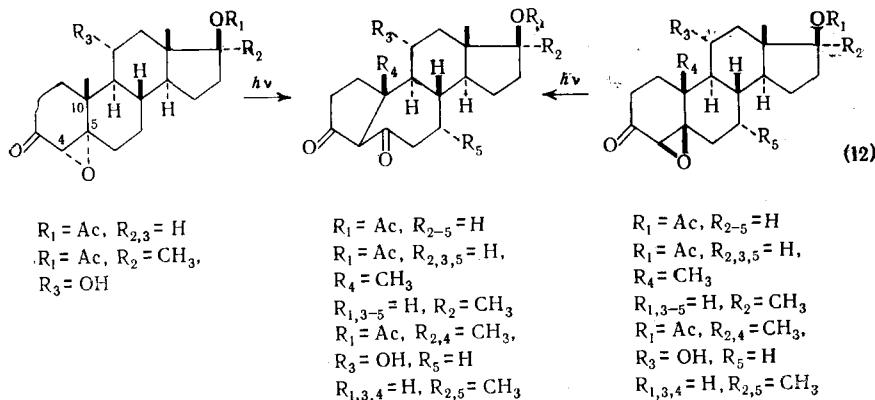
Облучение XVI дает в качестве главного продукта (20%) перегруппированный продукт (XIX), однако реакция сопровождается существенным образованием продуктов разложения (XX, дибензил, и другие продукты).

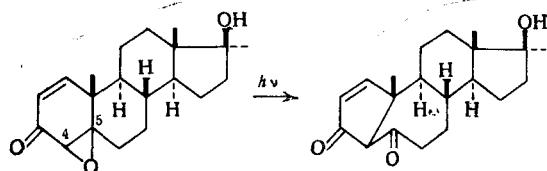
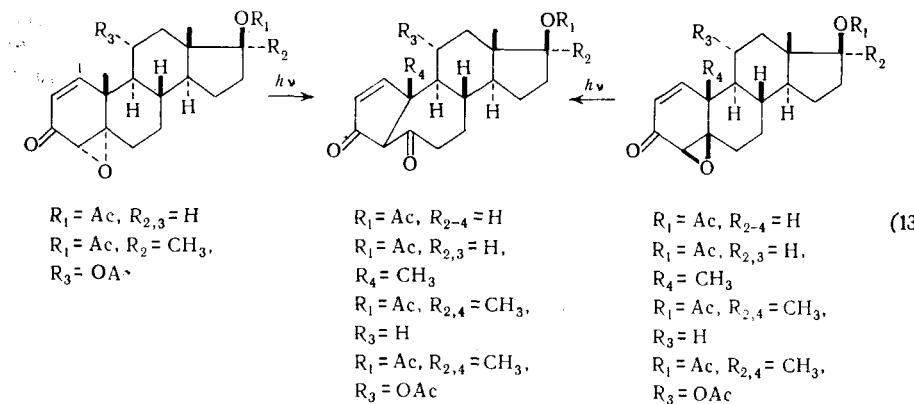


Образование продуктов фрагментации, по меньшей мере частично, связано с превращением C (схема 9) в радикальную пару D и выходом сравнительно стабильного бензильного радикала из клетки. Сопоставляя собственные результаты с уже известными данными^{8, 9, 12}, авторы получили следующий ряд миграционной способности групп: бензидрил и бензил > > водород > метилен > метил >> фенил. Положение водорода в этом ряду, по мнению авторов, говорит против механизма с фрагментацией и образованием радикальной пары, поскольку обычно атом водорода образуется труднее, чем алкильный радикал. Таким образом, ряд миграционной способности групп лучше объясняется синхронным механизмом миграции групп в бирадикале.

Группа исследователей¹², изучающих фотохимические превращения разнообразных эпоксикетонов стероидного ряда в β -дикетоны, считает, что это очень широко применимый и красивый метод синтеза β -дикетонов (см. ссылки в¹² на другие статьи и доклады авторов).

Эти авторы исследовали превращение эпоксикетонов с предельной кетохромофорной группой (схема 12) при освещении нефильтрованным светом ртутной лампы ($\pi \rightarrow \pi^*$ -возбуждение) в β -дикетоны. Непредельные Δ^1 -эпоксикетоны перегруппировывались в β -дикетоны лишь при освещении монохроматическим светом $\lambda = 253,7$ нм ($\pi \rightarrow \pi^*$ -возбуждение) (схема 13).



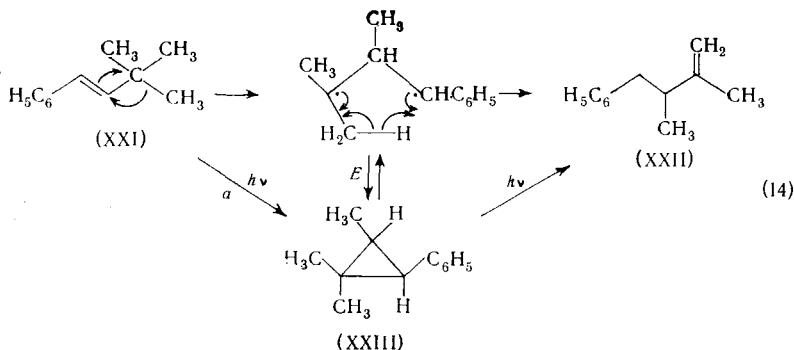


Авторы¹² отмечают, что хотя перегруппировка предельных эпоксикетонов по схеме (12), идущая через $n-\pi^*$ -переход, отличается от перегруппировки непредельных эпоксикетонов, стабильных к $n-\pi^*$ -возбуждению, селективное $\pi-\pi^*$ -возбуждение приводит к аналогичной перегруппировке в β -дикетоны по схеме (13).

Авторы отдают предпочтение синхронному механизму миграции алкила в бирадикале и отмечают, что мигрирующей группой может быть алкил или водород, но не фенил.

б. Фотохимическая перегруппировка 3,3-диметил-1-фенилбутена

Изучена фотохимическая перегруппировка 3,3-диметил-1-фенилбутена (XXI) в 2,3-диметил-4-фенилбутен (XXII)¹³ по схеме (14).

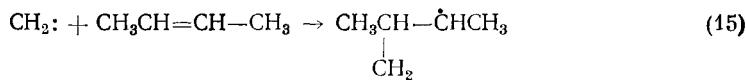


Авторы¹³ отмечают, что они впервые наблюдали фотоиндуцированную 1,2-миграцию метила в углеводороде. Значение этого примера перегруппировки состоит в том, что в то время как $n-\pi^*$ -возбуждение эпоксикетонов может дать развитие как гетеролитическому, так и гомолитическому процессам^{14, 15}, сравнительно малый «ионный» характер $\pi\pi^*$ -синглетного или триплетного состояний алкил- и арилзамещенных пропенов в большей степени обуславливает возможность гомолитического процесса. В данном случае возможна синхронная миграция метила и цикли-

зация с образованием **XXIII** (путь *a*). Действительно, *цис*- и *транс*-**XXIII** легко фотохимически дают **XXII**. Механизм, включающий образование общей переходной частицы, вероятно типа *E*, также не исключен. Такое представление об этой перегруппировке влечет за собой допущение 1,4-миграции водорода в переходном состоянии *E*. Возможность такого перехода атома водорода в родственных $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -состояниях допускается в ряде работ (см. раздел III настоящей статьи).

*в. Взаимодействие метилена, меченного тритием,
с транс-2-бутеном*

Реакция фотолитически генерируемого метилена с *транс*-2-бутеном в газовой фазе приводит к образованию различных соединений, содержащих пять атомов углерода, среди них ряд пентенов и 1,2-диметилцикло-пропан¹⁶. При более высоких давлениях также образуются пентены, и это не может быть объяснено реакцией с синглетным метиленом¹⁷. В связи с этим образование *цис*-2-пентена, 2-метил-1-бутена и 3-метил-1-бутена приписывается реакции с триплетным метиленом. Предположено, что первой стадией реакции является присоединение метилена по двойной связи по схеме (15):



с последующей перегруппировкой бирадикала.

Для исследования механизма этой перегруппировки в работе¹⁶ изучено взаимодействие метилена, меченного тритием, с *транс*-2-бутеном. В этом случае бирадикал, образованный по схеме (15), имеет строение: $\text{CH}_3-\text{HCT}-\text{CH}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$, и различные направления перегруппировки

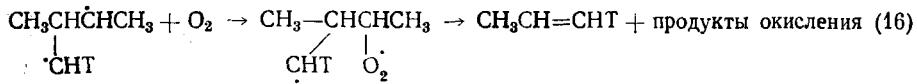


должны привести к различной локализации трития в молекулах продуктов реакции. Авторы исследовали строение двух продуктов, важных для определения механизма перегруппировки: 3-метил-1-бутена и *цис*-2-пентена. 1,2-Миграция метильной группы в триплетном бирадикале должна привести к образованию $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{CHT}$ и *цис*- $\text{CH}_3\text{CHTCH}=\text{CH}_2$, в то время, как образование $\text{CH}_3\text{CHCH}=\text{CH}_2$ могло иметь



место при 1,4-миграции водорода. Авторы рассмотрели также возможное строение продуктов в случае реализации других механизмов реакции (замыкание трехчленного цикла и его дальнейшее раскрытие по другим связям, отщепление водорода от бутена-2 метиленом и последующая рекомбинация радикалов). Оказалось, что 3-метил-1-бутен содержит тритий как в алкильной, так и в олефиновой части молекулы, что указывает на реализацию более, чем одного механизма его образования. Наличие соединений, содержащих тритий в олефиновой части молекулы, говорит о том, что 1,2-миграция метила играла важную роль в образовании 3-метил-1-бутена. Дополнительной движущей силой перегруппировки в 1,3-бирадикале, авторы считают образование в этом случае двойной связи. *Цис*-2-пентен в изученных условиях не содержал трития в олефиновой части молекулы. Это может быть объяснено как механизмом 1,2-миграции метила, так и предположением о рекомбинации радикалов. Дополнительным доказательством образования бирадикала авторы считают тот факт, что в присутствии кислорода не имеет места образование 3-метил-1-бутена, а образуется пропилен. Пропилен, полученный в реакции

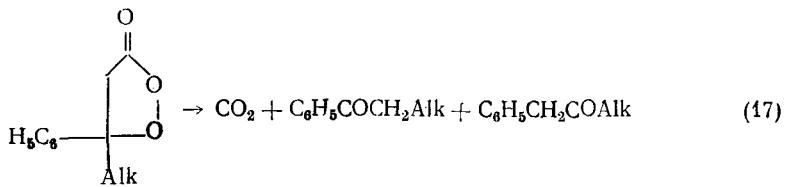
триплетного СНТ: с *цис*- и *транс*-2-бутеном имеет строение $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, что соответствует ожидаемому по схеме (16).



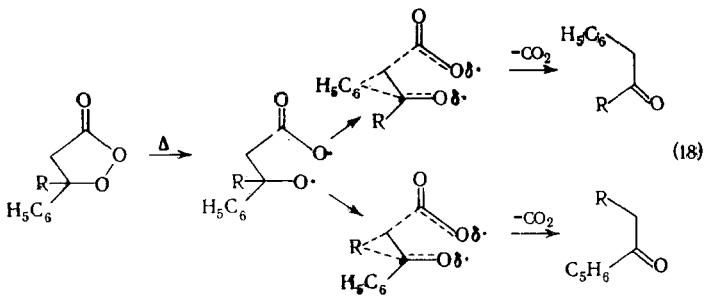
г. Перегруппировка с 1,2-миграцией алкила в бирадикалах, генерированных термолизом органических соединений

В самое последнее время появилась серия публикаций¹⁸⁻²¹, посвященных 1,2-миграции алкилов в бирадикалах, генерированных не фотокаталитическим путем, а посредством термолиза β -алкил- β -фенил- β -перокси-пропиолактонов¹⁸⁻²⁰, а также 4,4,6,6-тетраметил-1-оксаспиро(2,3)гексан-5-она²¹.

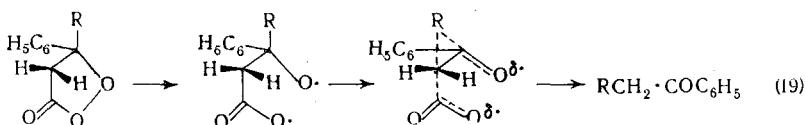
В работе¹⁸ показано, что при термолизе β -алкил- β -фенил- β -перокси-пропиолактонов имеет место выделение CO_2 и образование кетонов с 1,2-миграцией алкила или фенила:



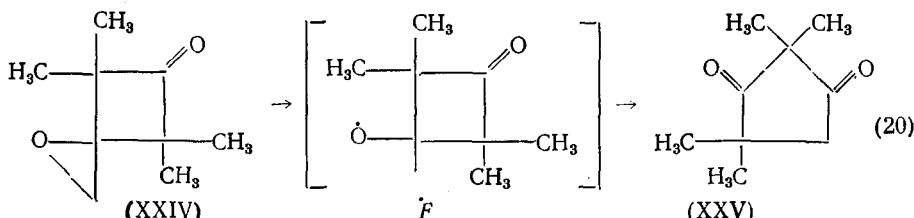
Сопоставление ряда примеров показало, что заместители располагаются в следующий ряд по уменьшению миграционной способности: изопропил > бензил > этил > метил > фенил. Авторы обращают внимание на то, что в литературе неизвестны примеры предпочтительности миграции алкила перед фенилом в термически генерированных радикалах. В то же время такая предпочтительность наблюдалась в случае 1,2-миграции заместителя при фотолизе α,β -эпиксикетонов. Исследование кинетики термического разложения β -алкил- β -фенил- β -перокси-пропиолактонов показало, что реакция описывается уравнениями первого порядка, а параметры активации не зависят от природы β -алкильной группы. Авторы предложили следующий механизм для данной реакции (схема 18):



В дальнейших работах^{19, 20} стереохимическое исследование подтвердило предположение об образовании неклассических, мостиковых радикалов. В частности в 1971 г. в работе²⁰ показано, что термолиз оптически активной перекиси, где $\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, ведет к получению оптически активного кетона $\text{RCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$ с полным сохранением конфигурации мигрирующей группы. Авторы изображают стереохимический механизм этой перегруппировки схемой (19).



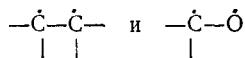
Термолиз 4,4,6,6-тетраметил-1-оксаспиро(2,3)-гексан-5-она (XXIV) проводили в кварцевой трубке при 650°; основным продуктом превращения оказался 2,2,4,4-тетраметил-1,3-цикlopентадион (XXV)



Авторы²¹ предполагают, что реакция идет через гомодитическое раскрытие оксиранового кольца с образованием бирадикала *F*, перегруппировка которого с 1,2-миграцией алкила приводит к образованию дикетона (XXV).

III. ПЕРЕГРУППИРОВКИ С МИГРАЦИЕЙ ВОДОРОДА

Миграцию водорода изучали в бирадикалах с различным взаимным расположением радикальных центров: а) α , β -гомо- и гетеро-бирадикалы с радикальными центрами на соседних атомах; это бирадикалы, включающие группировки



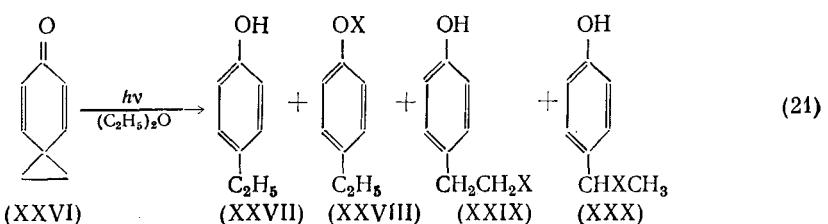
Они образуются при фотолизе кратной связи $\text{C}=\text{C}$ или $\text{C}=\text{O}$; б) α , γ -гомо-бирадикалы, содержащие радикальные центры в 1,3-положениях $\begin{array}{c} \cdot\dot{\text{C}} \\ | \\ -\dot{\text{C}}-\text{C}-\dot{\text{C}}-\end{array}$. Такого типа бирадикалы обычно образуются при фотолизе соединений, включающих циклопропановое кольцо; в) α , ω -гетеро-бирадикалы, включающие, например, группировку $\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O}$; такие бирадикалы образуются при фотохимическом разложении эндо-перекисей.

Мы рассмотрим имеющийся материал в такой последовательности: сначала случаи 1,2-миграции водорода, затем примеры миграции от четвертого и пятого атомов углерода к радикальному центру на углероде или кислороде.

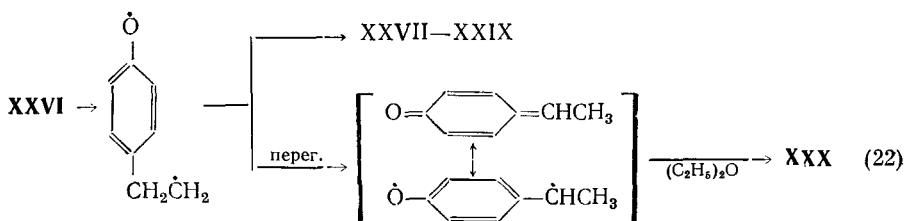
1. Миграция водорода от углерода к углероду

a. 1,2-Миграция водорода

При фотолизе спиродиенона (XXVI) в эфире²² получают ряд паразамещенных этилфенолов (XXVII—XXX), причем два из них (XXIX и XXX) содержат в α - и β -положениях алкильной группы остаток молекулы эфира $\text{CH}_3\text{CH(OCH}_2\text{CH}_3\text{)}$ (X):

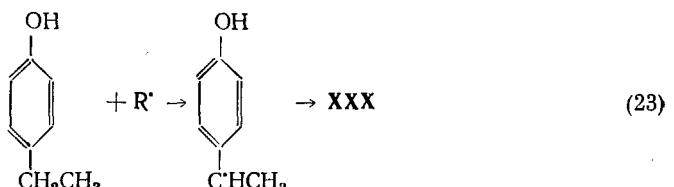


Суммарный выход продуктов (XXVII) и (XXVIII) составляет 15—25%; фенолы (XXIX) и (XXX) образуются в соотношении 37:63. Радикальный механизм реакции подтверждается тем, что при выключении освещения реакция прекращается, а при включении источника света реакция идет с прежней скоростью. То же подтверждает характер полученных продуктов, включающих эфирный остаток, образующийся после отрыва водорода от молекулы эфира. Механизм этих превращений представлен схемой:

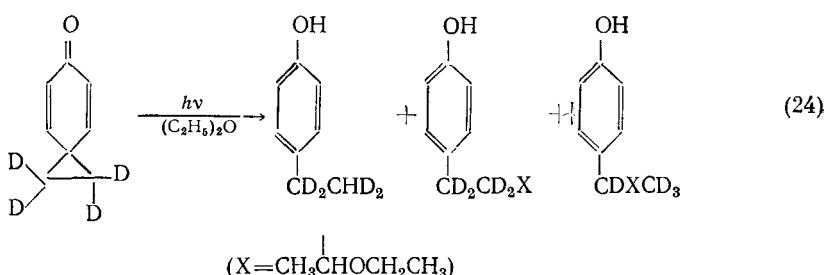


Промежуточная хиноидная структура, по мнению авторов, позволяет стабилизировать переходное состояние, соответствующее перегруппированному радикалу, за счет спаривания всех электронов. Строение выделенных продуктов доказывали как идентификацией с соединениями, полученными встречными синтезами, так и методами ПМР и масс-спектроскопии.

Ту же реакцию исследовали в различных растворителях²³ (толуол, ацетонитрил, трет.-бутиловый спирт, бензол). Во всех растворителях, кроме толуола, получены только полимеры. Было показано, что продукты (XXIX) и (XXX) не образуются термически (100 и 200°). Авторы отмечают, что соотношение этих веществ не зависит от исходной концентрации XXVI. Это свидетельствует об общей промежуточной частице, которая приводит к обоим веществам; тем самым исключается образование XXX в результате второй реакции отрыва водорода из α -положения *p*-этилфенола:



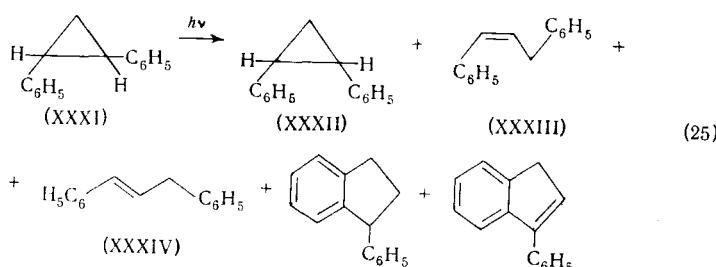
Изучение дейтерированного аналога XXVI позволило получить весьма убедительные доказательства протекания перегруппировки в бирадикале²⁴:



Методами ПМР и масс-спектрометрии было изучено распределениедейтерия в продуктах реакции. Авторы показали, что в результате реакции в веществах сохраняется по крайней мере 95 % дейтерия. Распределение дейтерия в продуктах почти точно совпадает с предсказанным, если исходить из предположения о бирадикальном механизме, включающем 1,2-миграцию водорода (дейтерия), а не серию межмолекулярных реакций с отрывом водорода. Отношение **XXX/XXIX** не только не увеличивается, а скорее уменьшается при фотолизе **XXVI** в присутствии **XXVII**, что подтверждает внутримолекулярный характер 1,2-перехода водорода.

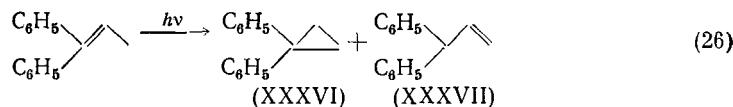
Предположение об 1,2-миграции водорода в бирадикале привлекается в ряде работ²⁵⁻²⁷ для объяснения механизма образования отдельных продуктов при реакциях размыкания или образования циклопропанового кольца.

При облучении в растворе бензола *транс*-1,2-дифенилциклогексана²⁵ получают ряд продуктов следующего строения:



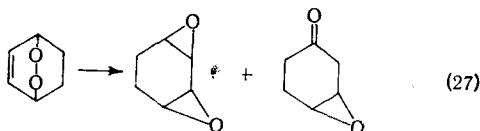
Образование всех веществ, по мнению авторов, идет через бирадикал $\text{C}_6\text{H}_5\begin{array}{c} \nearrow \\ \backslash \end{array}\text{C}_6\text{H}_5$ (XXXV). Получение соединений (XXXIII) и (XXXIV) из XXXV требует предположения об 1,2-миграции водорода. Строение XXXIII было доказано восстановлением его в 1,3-дифенилпропан, рассмотрением масс-спектров и спектров ПМР. Кроме того, был осуществлен независимый синтез XXXIII. При облучении XXXIV, кроме других продуктов, образуются XXXI и XXXII, что также требует допущения 1,2-миграции водорода в бирадикале.

Аналогичный пример приведен и в работе²⁶:

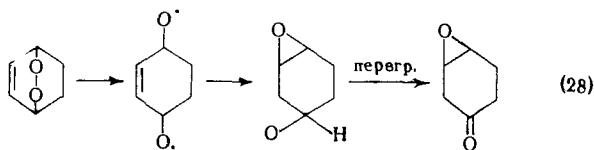


Образование XXXVI можно объяснить 1,2-миграцией водорода, а XXXVII — двумя 1,2- или одной 1,3-миграцией водорода. Однако в данной работе радикальный характер реакции лишь предполагается без каких-либо доказательств.

Эндо-перекиси типа аскаридола при фотолизе (или термически) дают диэпоксиды и кетоэпоксиды²⁷:

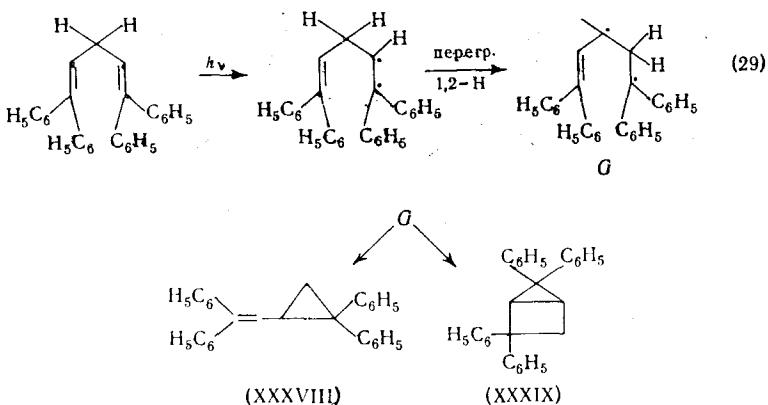


Образование диэпоксидов — обычная реакция соединений такого типа. Образование же кетоэпоксидов авторы объясняют перегруппировкой в промежуточно образующемся бирадикале с 1,2-миграцией водорода:



Поскольку диэпоксиды стабильны в выбранных условиях, нет оснований предполагать, что образование кетоэпоксидов — результат вторичных превращений диэпоксидов.

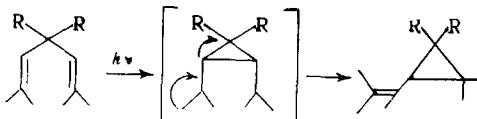
В одной из последних работ Циммермана и сотр.²⁸ рассматривается перегруппировка бирадикалов, образующихся в результате фотолиза 1,1,5,5-тетрафенил-1,4-пентадиена:



Конверсия исходного диена за 24 часа (в растворе *трет*-бутилового спирта) — 23%, причем выход соединения XXXVIII — 12%, а XXXIX — 11%.

Строение XXXIX подтвердили гидрированием до 1,1,3,3-тетрафенилцикlopентана. Кроме того, были сняты спектры ПМР XXXVIII и XXXIX, которые подтверждают указанное строение *.

* Фотохимические перегруппировки циклических и нециклических соединений, содержащих группировку дивинилметана, приводящие к образованию циклопропанового кольца в молекуле, например, по схеме:



названы ди- π -метановой перегруппировкой²⁹⁻³⁸.

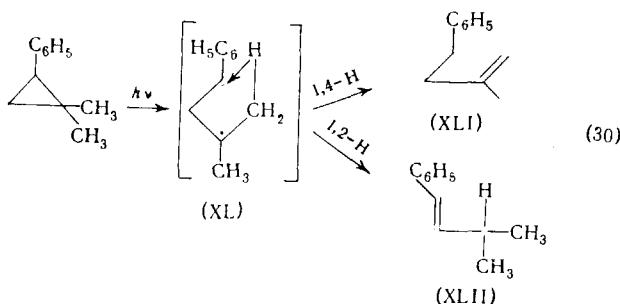
Представление об 1,2- или 1,5-миграции атома водорода привлечено для объяснения образования части продуктов фотолиза различных циклооктатриенов³⁹, однако на основе приведенных авторами данных трудно отличить, имеет ли место перегруппировка с миграцией водорода или ступенчатая изомеризация скелета с раскрытием или перемещением двойных связей.

Перегруппировка бирадикалов с 1,2-миграцией водорода отмечена и при фотолизе циклоалканонов (см. табл. 1).

б. 1,4- и 1,5-Миграции водорода

Перегруппировки бирадикалов с миграцией водорода к более удаленному, чем соседний атом, центру молекулы, встречаются значительно чаще и изучены на большом числе примеров.

Исследование реакции раскрытия и замыкания циклопропанового кольца дало также примеры перегруппировок с 1,4-миграцией водорода в бирадикале. 2,2-Диметил-1-фенилциклопропан⁴⁰ облучали УФ-светом 24 часа в растворе гексана. При этом предполагается образование бирадикала (XL), в котором в принципе может идти 1,4- и 1,2-миграция атома водорода по схеме:

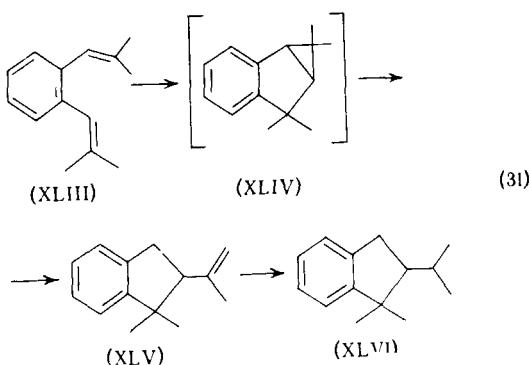


В результате (в данном примере) с выходом более 80% образуется 2-метил-4-фенилбутен-1 (XLI). В случае же 2,3-диметил-1-фенилциклопропана заметную роль играет и реакция, включающая 1,2-миграцию. Интересно отметить, что проведение изомеризации в бензоле вместо гексана, способствует увеличению выхода олефина типа (XLI). Из этого делается вывод, что бензол сенсибилизирует 1,2-перегруппировку водорода в бирадикале.

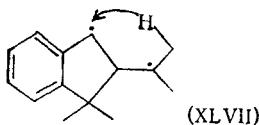
Эти примеры показывают, что и в случае бирадикалов при прочих равных условиях 1,4-миграция водорода идет в большей степени, чем 1,2-миграция.

Те же авторы¹³ нашли, что 3,3-диметил-1-фенилбутен-1 при фотолизе в бензоле почти нацело изомеризуется с 1,4-миграцией водорода в промежуточном бирадикале (см. схему 14, стр. 300).

При облучении УФ-светом о-диизобутенилбензола (XLIII) авторы предположили образование циклического соединения (XLIV) с замыканием двух циклов, которое затем превращается в XLV с размыканием циклопропанового кольца⁴¹:

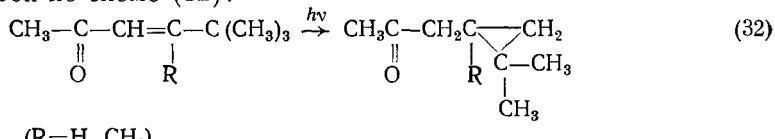


Строение продукта (**XLV**) подтверждено спектрами ПМР, а также гидрированием его в **XLVI**. Последний получен также независимым путем. Полагают, что превращение **XLIV** в **XLV** идет через промежуточное образование бирадикала (**XLVII**) с последующей 1,4-миграцией водорода.



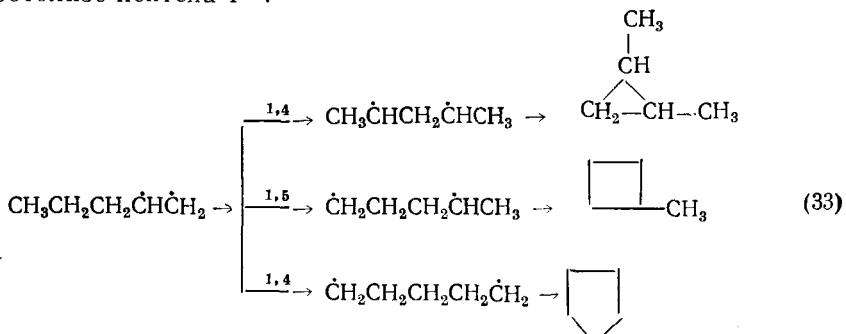
Следует отметить, что в работах^{13, 40, 41} кальный характер процесса и не всегда вопрос о внутримолекулярном механизме лишь предполагается ради- рассматривается специально миграции водорода.

Описано⁴² фотохимическое превращение 5,5-диметил-3-гексен-2-она в изомерный кетон по схеме (32):



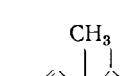
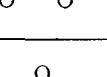
Строение образующихся продуктов было подтверждено ПМР-спектрами и независимым синтезом. Хотя авторы воздерживаются от обсуждения механизма превращений (см. схему 32), здесь также можно предположить 1,4-перегруппировку водорода в бирадикале с последующим замыканием трехчленного цикла.

Комбинаций 1,4- и 1,5-переходов атомов водорода в бирадикале объясняют образование с хорошим выходом циклических продуктов (метилциклогексана и диметилциклогептана) при сенсибилизированном ртутью фотолизе пентена-1⁴³:



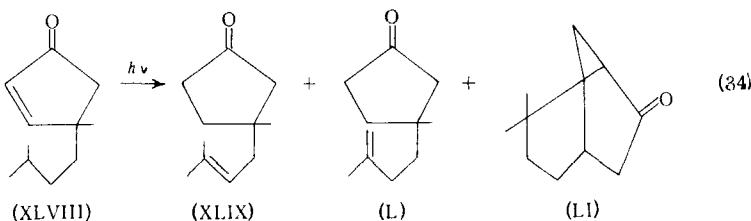
Образование циклопентана (схема 33) идет труднее (радикальный центр переходит от вторичного атома углерода к первичному), поэтому выход циклопентана невелик (1—2,5%). Выход метилцикlobутана в 2,5 раза превышает выход диметилциклопропана. Среди идентифицированных продуктов не найден этилциклопропан, что авторы рассматривают как свидетельство отсутствия 1,2-миграции водорода.

ТАБЛИЦА 1

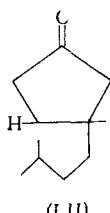
Исходный кетон	Условия реакции	Основные продукты	Ссылки на литературу (тип миграции)
	УФ (метанол + бензол)	$\text{RCH}=\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{R}$ <i>цис- и транс-изомеры</i> $\text{RCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{R}$ $\text{RCH}_2\text{CHRCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C=O}$	47,48 (1,5-миграция водорода)
<i>Цис- и транс-изомеры</i>			
	УФ		12 (1,4-миграция водорода)
	УФ ($\lambda=3130$ Å)		49 (1,2-миграция H)
$n=1,2,3$		$n=1,2,3$	
	УФ ($\lambda=3130$ Å)	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ <i>цис- и транс-изомеры</i> $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCHO}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$	50 (1,5-миграция водорода)

В данном случае, в принципе, может иметь место изомеризация бирадикала с миграцией водорода типа 1,2-; 1,4- и 1,5-, полученные результаты показывают, что в бирадикале относительно труднее осуществляется 1,2-миграция, а легко — миграция водорода к более удаленному радикальному центру.

Фотолиз 4-изопентил-4-метилцикlopентенона (XLVIII) ($\lambda \approx 3300 \text{ \AA}$) дает смесь трех продуктов (XLIX, L, LI) (схема 34), которые выделены методом ГЖХ и охарактеризованы ИК- и ПМР-спектрами⁴⁴. Кроме того, их строение подтверждено рядом химических превращений:



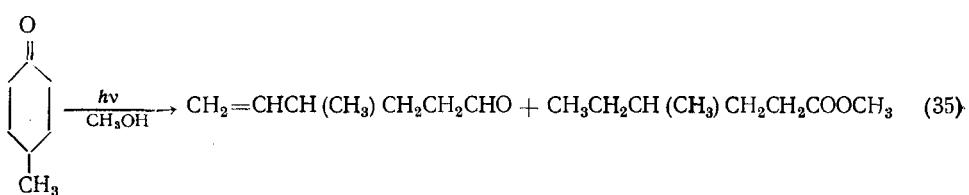
Предполагается, что образование всех продуктов можно объяснить последовательностью перегруппировок с миграцией водорода через промежуточный бирадикал (LII), возникший в результате 1,5-миграции водорода в возбужденной молекуле (XLVIII). Однако сами авторы воздерживаются от более конкретного обсуждения механизма образования продуктов реакции:



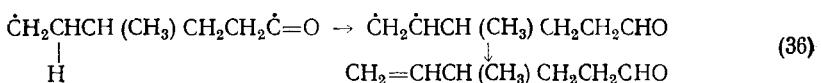
Имеются обзоры^{45, 46}, посвященные фотохимическим превращениям циклоалканонов. В частности, в них рассмотрены и такие реакции, которые сопровождаются перегруппировкой бирадикалов с 1,4- или 1,5-миграцией атома водорода.

Из серии новых работ⁴⁷⁻⁵¹ по фотолизу циклоалканонов (табл. 1) мы остановимся более подробно на последней, где авторы уделяют также внимание стереохимическому аспекту миграции водорода.

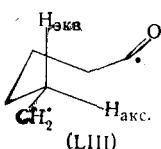
При облучении 4-метилциклогексанона в растворе метанола⁵¹ образуются продукты с расщеплением 1,2-связи по схеме:



Образование альдегида объясняют 1,5-миграцией водорода в промежуточно образующемся бирадикале:



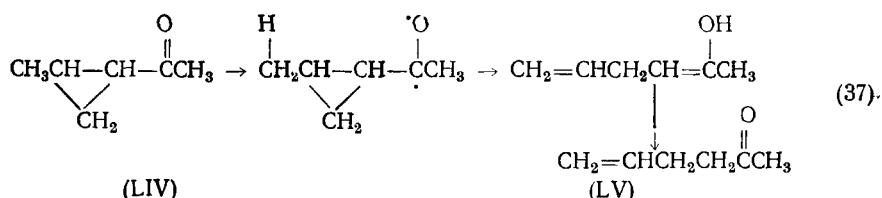
Проведение реакции с дейтерированными аналогами позволило установить, что идет именно 1,5-миграция водорода; кроме того, зная, с помощью ПМР-спектров, конфигурацию исходных дейтерокетонов и распределение дейтерия в конечных продуктах, авторы установили, что преимущественно (на $\frac{2}{3}$) мигрирует водород, находящийся в исходном кетоне в аксиальном положении, и на $\frac{1}{3}$ — в экваториальном, т. е. эта реакция мало стереоспецифична. Авторы считают этот результат также подтверждением промежуточного образования бирадикала (LII) с свободным вращением групп:



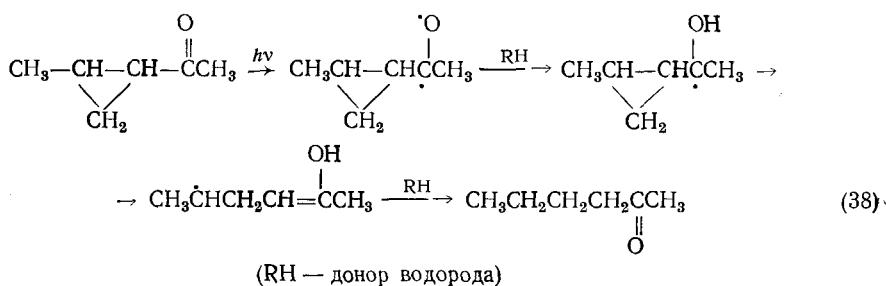
2. Миграция водорода от углерода к кислороду

Миграция водорода от углерода к кислороду отмечена в бирадикалах, образующихся фотохимически из сопряженных циклопропилкетонов различного строения^{52, 53}.

Так, например, фотолиз *цис*-LIV дает 1-гексен-5-он (LV) по схеме:

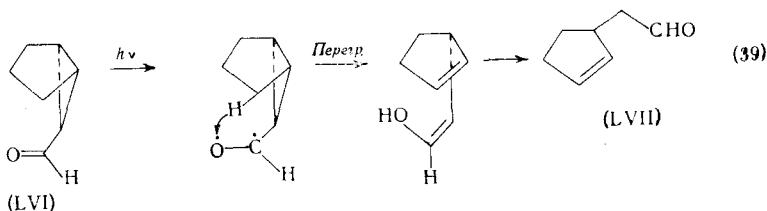


Строение (LV) установлено сравнением его спектра ПМР со спектром заведомого образца. *Транс-LIV* дает LV только после предварительной изомеризации в *цикло-изомер* (в пентане), в то время, как в растворе изопропилового спирта имеет место лишь отрыв водорода от растворителя без изомеризации с образованием алифатических кетонов по схеме:

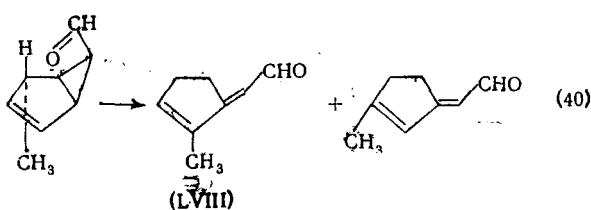


В то же время *цис*-изомер даже в изопропиловом спирте дает **LV** с выходом до 70% (по ГЖХ). Это, по мнению авторов, указывает на то, что, когда возможна перегруппировка, она идет быстрее других параллельных процессов (например, межмолекулярного отрыва водорода от растворителя).

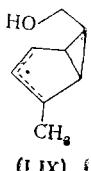
Изомеризация бициклического альдегида **эндо-LVI** также проходит с перегруппировкой в бирадикале на 30%⁵⁴:



Тот факт, что эндо-**LVI** не дает **LVII** свидетельствует, что перегруппировка идет без предварительного раскрытия цикла и подтверждает необходимость образования наиболее выгодного для перегруппировки шестичленного циклического переходного состояния. Аналогичная перегруппировка показана и в термических условиях (130 и 160°; в гексане) в случае, когда в пятичленном цикле содержится двойная связь⁵⁵⁻⁵⁷, например:

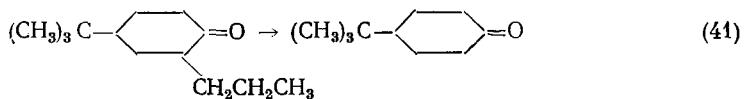


Преимущественно образуется альдегид (LVIII). Предполагают,

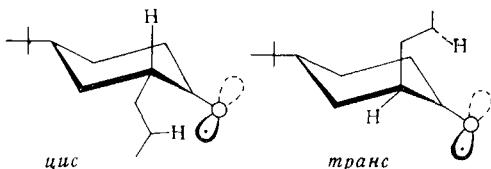


что перегруппировка идет через бирадикал (LIX). Судя по предыдущей работе, такой ход миграции водорода весьма вероятен, однако в работе⁵⁵ отсутствуют какие-либо данные, которые позволили бы судить о более детальном механизме образования продуктов реакции. На примере фотолиза 2,3-эпокси-4,4-дифенилциклогексанона оказалось возможным сопоставить миграционную способность водорода и бензидрила в образующемся бирадикале¹¹ (см. схему 10).

Существенную роль стереохимических факторов в механизме миграции водорода от пропильной группы к кислороду отмечают авторы, изучавшие фотолитическое расщепление *цис*- и *транс*-2-*n*-пропил-4-терт.-бутилциклогексанонов^{58, 59}. *Цис*-изомер в качестве главного продукта внутримолекулярного перехода водорода дает 4-терт.-бутилциклогексанон по схеме (41).

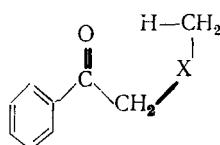


Транс-изомер в этих условиях претерпевает лишь эпимеризацию, давая в качестве главного продукта кетон *цис*-конфигурации. Из рисунка видно, что только в *цис*-конформации циклогексанонов в возбужденном состоянии



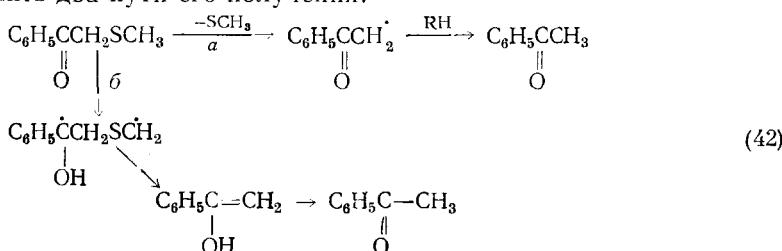
создаются условия для легкого образования шестичленного переходного состояния для внутримолекулярного перехода водорода от углерода к кислороду. Добавление 1,3-пентадиена не влияет на ход реакции в случае *цис*-изомера. Это показывает, что мнению авторов, что либо реакция идет через синглетное состояние, либо расщепление такого типа идет с константой скорости реакции большей, чем $8 \cdot 10^{10}$ сек⁻¹.

Ряд работ посвящен изучению фотолиза жирноароматических кетонов с различными гетероатомами X в жирной цепи:



Поведение таких соединений существенно зависит от природы X. Так, при $X=CH_2, O, S, SO$ идет в той или иной степени перегруппировка с 1,5-миграцией водорода в триплетном состоянии, тогда как при $X=SO_2$ — только распад.

При фотолизе α -алкилтиоацетофенона⁶⁰ образуется ацетофенон. Можно предположить два пути его получения:

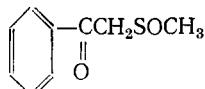


Путь a — β -элиминирование RS-группы с последующим отрывом водорода от молекулы растворителя. Путь b — первоначальная миграция водорода в возбужденной молекуле с последующим β -элиминированием в бирадикале.

При проведении фотолиза в дейтерированном хлороформе полученный ацетофенон не содержал дейтерия, что исключает путь a.

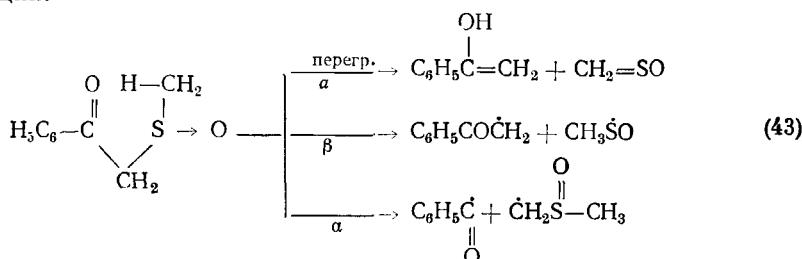
В то же время фотолиз $C_6H_5COCH_2SCD_3$ дал ацетофенон со значительным содержанием дейтерия, что подтверждает путь b. Специальными опытами, проведенными со смесью дейтерированных и недейтерированных исходных веществ было показано, что получение дейтерированного ацетофенона с соответствующим выходом нельзя объяснить простым дейтерообменом или межмолекулярным переходом дейтерия в процессе реакции.

В случае сульфоксида⁶¹



фотолиз идет с образованием ацетофенона, 1,2-дibenзоилэтана (димер) и $CH_3SO_2SCH_3$. Полученные продукты идентифицированы методом ГЖХ по заведомым образцам.

В работе приводится схема возможных направлений образования продуктов реакции:



(α -расщепление, β -расщепление).

Судя по продуктам реакции, путь α -распада не играет здесь существенной роли.

Установлено, что соотношение выходов конечных продуктов существенно зависит от природы растворителя.

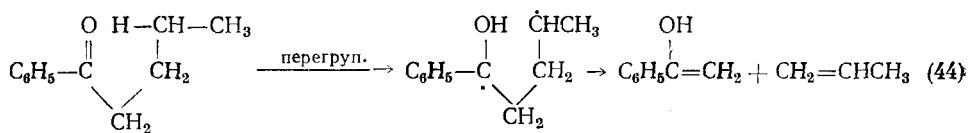
В метаноле и ацетонитриле выход ацетофенона не превышает 30%, а в изопропиловом спирте он достигает 80%, что объясняют легкостью отрыва водорода от изопропилового спирта.

В то же время в бензole, который является слабым донором водорода, выход ацетофенона составляет 67%.

Авторы считают⁶¹, что в растворе бензола наиболее вероятно образование ацетофенона по пути α (схема 43), который предполагает сначала 1,5-миграцию водорода от углерода к кислороду, а затем β -расщепление бирадикала.

В полярных растворителях (спирты, ацетонитрил), предпочтительнее β -распад (путь β схема 43). Естественно, что в этом случае увеличение легкости отрыва водорода от растворителя (при переходе от метанола к изопропанолу) должно способствовать росту выхода ацетофенона за счет облегчения межмолекулярной передачи водорода. При фотолизе валерофенона⁶² выход ацетофенона существенно увеличивается в присутствии полярных растворителей и мало меняется при варьировании неполярных растворителей.

Считается, что более полярные растворители способствуют ускорению β -распада после перегруппировки с миграцией водорода:



Из табл. 2 видно, что в этом случае увеличение водородо-донорной способности растворителя практически не отражается на выходе ацетофенона, что делает весьма вероятным образование его именно в результате перегруппировки.

ТАБЛИЦА 2

Растворитель	C_6H_6	C_6H_{14}	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CH_3CN
Квант. выход ацетофенона	0,37	0,40	0,90	0,68	0,70	0,85

Показано, что введение заместителей в ядро жирноароматических кетонов также влияет на ход реакции^{63, 64} (табл. 3). Из данных табл. 3

ТАБЛИЦА 3

Кетон (в бензоле)	Квант. выход ацетофенона	Кетон (в бензоле)	Квант. выход ацетофенона
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{OCH}_3$ (LX)	0,57	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	0,59
$p\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{OCH}_3$	0,72	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (LXI)	0,34
$p\text{-CF}_3-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{OCH}_3$	0,43	$p\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0,09
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	0,38		

видно, что пока трудно наметить какую-либо закономерность в характере влияния заместителей. Так, в случае кетона (LX) введение *p*-CH₃O-группы несколько увеличивает выход ацетофенона, в то время как для кетона (LXI) введение того же заместителя резко его снижает.

Авторы предполагают, что образование ацетофенона отражает факт перегруппировок с миграцией водорода. Однако, по крайней мере частично, не исключено и образование его по механизму межмолекулярного отрыва водорода.

При облучении сульфонов типа RSO₂CH₂C(O)R' (R=C₆H₅CH₂, (CH₃)₃C; R'=CH₃, C₆H₅) переход водорода не имеет места⁶³.

Как видно из изложенного материала, некоторые закономерности перегруппировок в бирадикалах отличаются от перегруппировок монорадикалов. Так, если возможность 1,2-миграции водорода в радикале остается спорной, то вышеприведенные данные указывают на существование таких перегруппировок в бирадикалах. Следует отметить, что, в отличие от радикалов, бирадикалы определенного строения имеют, по-видимому, более благоприятные возможности для стабилизации переходного состояния или конечного бирадикала, что облегчает, например, 1,2-миграцию водорода в бирадикалах. Поэтому вряд ли можно согласиться с некоторыми из авторов²², противопоставляющими результаты, полученные при изучении бирадикалов, высказанным в ряде обзоров мнению о малой вероятности 1,2-миграции водорода в радикале.

Таким образом, исследование реакций бирадикалов открывает новые типы возможных перегруппировок и их характерные особенности.

ЛИТЕРАТУРА

- Д. Н. Курсанов, В. В. Воеводский, Усп. химии, **23**, 641 (1954).
- Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост, М. Я. Хорлина, Там же, **31**, 3 (1962).
- C. Walling, в кн. *Molekular Rearrangements* Ed. P. de Hayo, **1**, 407 (1963).
- R. Ch. Freidlina, в кн. *Advances in Free-Radical Chemistry*, Ed. G. H. Williams, **1**, 211 (1965).
- У. Прайер, Свободные радикалы, «Атомиздат», М., 1970, стр. 281.
- C. Lehman, K. Schafner, O. Jeger, *Helv. chim. acta*, **45**, 1031 (1962).
- L. Kaplan, *J. Org. Chem.*, **33**, 2531 (1968).
- C. K. Jhonson, B. Dominy, W. Reusch, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3894 (1963).
- H. E. Zimmerman, B. R. Cowby, C. I. Tsend, J. W. Wilson, Там же, **86**, 947 (1964).
- H. E. Zimmerman, A. Zweig, Там же, **83**, 1196 (1961).
- C. S. Markos, W. Reusch, Там же, **89**, 3363 (1967).
- H. Werli, C. Lehmann, P. Keller, J. J. Bonet, K. Schaefer, O. Jeger, *Helv. chim. acta*, **49**, 2219 (1966).
- H. Kristinson, G. W. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 378 (1966).
- H. E. Zimmerman, D. J. Schuster, Там же, **84**, 4527 (1962).
- H. E. Zimmerman, *Tetrahedron, Suppl.* **2**, **19**, 393 (1963).
- C. McKnight, F. S. Rowland, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3179 (1966).
- J. A. Bell, *Progr. Phys. Org. Chem.*, **2**, 1 (1964).
- W. Adam, I. M. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2109 (1969).
- W. Adam, I. M. Cheng, C. Wilkerson, W. A. Zaidi, Там же, **91**, 2111 (1969).
- W. Adam, C. Wilkerson, *Chem. Commun.*, **1971**, 1569.
- N. J. Turro, D. R. Morton, E. Hedaya, M. E. Kent, P. D'Angelo, P. Schissel, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 2535.
- D. J. Schuster, C. J. Polowczyk, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4502 (1964).
- D. J. Schuster, C. J. Polowczyk, Там же, **88**, 1722 (1966).
- D. J. Schuster, J. S. Krull, Там же, **88**, 3456 (1966).
- G. W. Griffin, J. Covell, R. C. Pettersen, R. M. Dodson, G. Klose, Там же, **87**, 1410 (1965).
- G. W. Griffin, A. F. Marcantonio, H. Kristinsson, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 2951.
- K. K. Maheshwari, P. de-Mayo, D. Wiegand, *Canad. J. Chem.*, **48**, 3265 (1970).

28. H. E. Zimmerman, J. A. Pincock, J. Am. Chem. Soc., **94**, 6208 (1972).
29. H. E. Zimmerman, R. W. Binkley, R. S. Givens, M. A. Sherwin, Там же, **89**, 3932 (1967).
30. H. E. Zimmerman, P. S. Mariano, Там же, **91**, 1718 (1969).
31. H. E. Zimmerman, R. W. Binkley, R. S. Givens, G. L. Grunewald, M. A. Sherwin, Там же, **91**, 3316 (1969).
32. H. E. Zimmerman, Angew. Chem., **81**, 45 (1969).
33. H. E. Zimmerman, Angew. Chem. Int. Ed., **8**, 1 (1969).
34. H. E. Zimmerman, A. C. Praft, J. Am. Chem. Soc., **92**, 6259 (1970).
35. H. E. Zimmerman, A. C. Praft, Там же, **92**, 6267 (1970).
36. H. E. Zimmerman, A. Baum, Там же, **93**, 3646 (1971).
37. H. E. Zimmerman, P. Hacket, D. F. Juers, J. M. McCall, B. Schröder, Там же, **93**, 3653 (1971).
38. R. S. Givens, W. F. Oettle, Там же, **93**, 3963 (1971).
39. J. Zirner, S. Winstein, Proc. Chem. Soc., **1964**, 235.
40. H. Kristinsson, G. W. Griffin, Tetrahedron Letters, **1966**, 3259.
41. L. Ulrich, H. J. Hansen, H. Schmid, Helv. chim. acta, **53**, 1323 (1970).
42. M. J. Jorgenson, N. C. Jang, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1698 (1963).
43. D. W. Placzek, B. Rabinovitch, Canad. J. Chem., **43**, 820 (1965).
44. W. L. Schreiber, W. C. Agosta, J. Am. Chem. Soc., **93**, 3814 (1971).
45. G. Quinkert, Angew. Chem. Int. Ed., **4**, 211 (1965).
46. G. Quinkert, Angew. Chem., **77**, 229 (1965).
47. J. A. Barltrop, J. D. Goyle, Chem. Commun., **1969**, 1081.
48. P. J. Wagner, R. W. Spoerke, J. Am. Chem. Soc., **91**, 4437 (1969).
49. R. Srinivasan, S. E. Cremer, Там же, **87**, 1647 (1965).
50. C. C. Badcock, M. J. Perona, G. O. Pritchard, B. Rickborn, Там же, **91**, 543 (1969).
51. W. C. Agosta, W. L. Schreiber, Там же, **93**, 3947 (1971).
52. W. G. Dauben, L. Schutte, R. E. Wolf, J. Org. Chem., **34**, 1849 (1969).
53. W. G. Dauben, G. W. Shaffer, Tetrahedron Letters, **1967**, 4415.
54. D. L. Garin, J. Org. Chem., **35**, 2830 (1970).
55. J. Gilbert, K. Smith, G. Klumpp, M. Schakel, Tetrahedron Letters, **1972**, 125.
56. F. Bickelhaupt, W. L. Graaf, G. M. Klumpp, Chem. Commun., **1968**, 53.
57. H. M. Frey, R. Walsh, Chem. Rev., **69**, 103 (1969).
58. N. J. Turro, D. Weiss, J. Am. Chem. Soc., **90**, 2185 (1968).
59. K. Dames, J. C. Dalton, N. J. Turro, Mol. Photochem., **3**, 71 (1971).
60. M. C. Caserio, W. Lauer, T. Novinson, J. Am. Chem. Soc., **92**, 6082 (1970).
61. S. Majeti, Tetrahedron Letters, **1971**, 2523.
62. P. J. Wagner, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5898 (1967).
63. F. D. Lewis, N. J. Turro, Там же, **92**, 311 (1970).
64. P. J. Wagner, Tetrahedron Letters, **1967**, 1753.
65. C. L. Mc-Intosh, P. de-Mayo, R. W. Jip, Там же, **1967**, 37.

Ин-т элементоорганических
соединений АН СССР,
Москва