

УДК 547.317.3

## КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

*Грагеров И. П., Скрунц Л. К., Геллер Б. А.*

Обобщены и критически рассмотрены данные по кинетике и механизму окисления алифатических аминов разнообразными окислителями.  
Библиография — 205 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	119
II. Промежуточные продукты окисления . . . . .	119
III. Реакции окисления алифатических аминов . . . . .	120

### I. ВВЕДЕНИЕ

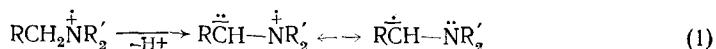
Из обширной литературы по окислению алифатических аминов в обзоре рассмотрены лишь работы, в которых обсуждаются вопросы кинетики и механизма окисления. Эти исследования представляют значительный и общий интерес для химиков-органиков в качестве примера современного подхода к проблеме механизма сложных превращений. Они интересны и биохимикам ввиду важного биологического значения алифатических аминов.

Свою задачу мы видели в том, чтобы найти общие черты в окислительных превращениях алифатических аминов, понять причины их различий, рассмотреть представления о механизме и дать критическую и обобщающую сводку всей совокупности имеющихся данных. В статью не вошли работы по фотоокислению, электрохимическому окислению и взаимодействию аминов со свободными радикалами, так как по этим вопросам имеются современные обзоры литературы [1—3].

### II. ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ОКИСЛЕНИЯ

Неароматические аминевые катион-радикалы  $\text{RR}'\text{R}''\overset{\cdot}{\text{N}}^+$  образуются при разнообразных превращениях аминов, их производных и некоторых других азотсодержащих соединений. Их строение и свойства хорошо исследованы (см. последний обзор по этому вопросу [4]).

Простейшие аминевые катион-радикалы имеют плоское строение. Они весьма неустойчивы, но стабильность делается значительной или большой в случаях катион-радикалов, отвечающих триэтилендиамину или олефинам с группами  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  при двойной связи. В слабокислой, нейтральной или основной средах рассматриваемые частицы быстро теряют протоны у  $\alpha$ -атома углерода, давая  $\alpha$ -аминорадикалы:



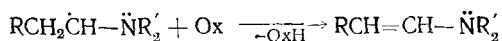
Эта реакция обычно идет намного быстрее, чем отрыв катион-радикалом атома  $\text{H}^+$  из среды; в сильноокислой среде она замедляется. Частицы типа  $\text{RR}'\overset{\cdot}{\text{NH}}$  на несколько порядков более сильные кислоты, чем  $\text{RR}'\overset{\cdot}{\text{NH}}_2$ .

Существование  $\alpha$ -аминорадикалов доказано, и изучены их спектры ЭПР [5]. Химические свойства прямыми методами не исследовались; все сведения о них имеют гипотетический характер и основаны на кос-

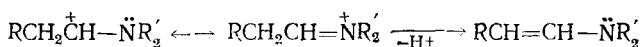
венных данных, полученных при изучении окисления аминов, в промежуточных стадиях которого предполагается образование  $\alpha$ -аминорадикалов. При окислении аминов  $\alpha$ -аминорадикалы могут получаться не только по реакции (1), но и при отрыве  $\text{H}^+$  от  $\alpha$ -углерода аминов. В условиях окисления радикалы испытывают дальнейшие быстрые превращения, вероятно идущие по двум путям — с переходом электрона к окислителю и образованием иминиевых ионов:



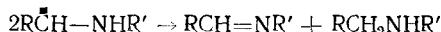
или с переходом к окислению атома водорода и образованием енамина:



Енамины могут получаться и из иминиевых ионов:



Для радикалов типа  $\text{R}\dot{\text{C}}\text{H}-\text{NHR}'$  возможно еще диспропорционирование:

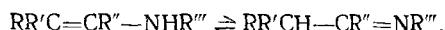


Последние радикалы, а также радикалы  $\text{RCH}_2\dot{\text{N}}\text{H}$  могут давать имины и при потере атомов  $\text{H}^+$  в результате окисления.

Из свойств иминиевых ионов  $\text{RR}'\overset{+}{\text{C}}=\text{N}\text{R}'_2$  и иминов  $\text{RR}'\overset{+}{\text{C}}=\text{N}\text{R}''$  отметим склонность к гидролизу с образованием альдегидов или кетонов и деалкилированных исходных аминов. Эта склонность зависит от строения и условий проведения реакции. Иногда гидролиз замедлен или вовсе не идет, и имины оказываются главными продуктами окисления. Отметим еще способность некоторых иминов к полимеризации, которая может приводить к смелообразным продуктам.

Карбинаоламины  $\text{R}_2\text{NCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{R}'$  образуются при взаимодействии вторичных аминов с альдегидами. Они неустойчивы; из их свойств отметим способность к гидролизу в кислой среде с образованием исходных амина и альдегида и дегидратацию, дающую енамины  $\text{R}_2\text{NCH}=\text{CHR}'$  (см., например, [6]).

Из свойств енаминов (виниламинов) [7] существенно то, что эти соединения легко гидролизуются в кислой среде, давая карбонильные соединения и деалкилированные исходные амины, и что енамины, содержащие водород при азоте, находятся в таутомерном равновесии с иминами:

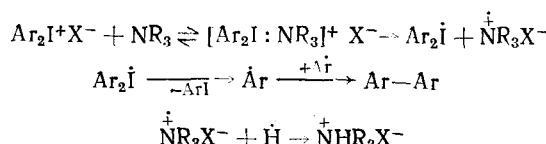


### III. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

#### 1. Окисление иодониевыми солями

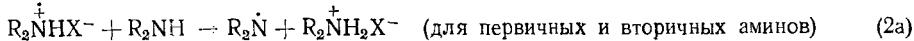
В работах [8—12] широко изучено взаимодействие иодониевых солей  $\text{Ar}_2\text{I}^+\text{X}^-$  с аминами в различных условиях. Эти реакции дают соли исходных аминов, продукты восстановления иодониевых солей — иодарены и соединения  $\text{ArH}$  и  $\text{Ar}-\text{Ar}$ . В некоторых случаях получается также азотсодержащая смола.

Такой состав продуктов служит аргументом в пользу радикального механизма реакции. Последний был подтвержден образованием дифенилртути при взаимодействии  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}^+\text{BF}_4^-$  с диэтил- или триэтиламином в присутствии ртути [8, 9]; предложена следующая схема превращения:



На первой стадии, на основании аналогии с ароматическими аминами [13] и спектральных данных [9], предположено образование донорно-акцепторного комплекса, гомолитический распад которого ведет к продуктам.

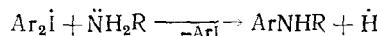
Эта схема не отражает всей сложности реакций аминов с иодониевыми солями (см. ниже). Отметим также, что ее последняя стадия требует уточнения, так как аминиевые катион-радикалы быстро отщепляют протоны, особенно в основных средах. Поэтому можно предполагать, что соли аминов образуются по реакциям:



По-видимому, главный путь образования диарилов состоит в присоединении радикалов  $Ar_2^{\cdot}$  к соединениям  $ArH$  и отщеплении  $H$  от образовавшихся циклогексадиенов.

Альтернативный механизм реакции, возможный лишь в водной среде — гомолитический распад гидроокиси диарилиодония, был отвергнут [11] на том основании, что распад  $Ar_2I^+OH^-$  идет медленней, чем взаимодействие иодониевых солей с аминами, и дает другие продукты.

Образование при рассматриваемых реакциях арилированных аминов (которые, по некоторым данным, например [14], являются основными продуктами) было также объяснено радикальной схемой [10]:



Не исключено, однако, что параллельно с гомолитической реакцией идет нуклеофильное замещение иодониевых солей аминами [14] и что арилированные амины получаются по этой схеме. Отметим, что параллельное течение нуклеофильной и радикальной реакции было установлено при взаимодействии иодониевых солей с алкоголятами [15].

Однозначное доказательство участия радикалов в реакциях аминов с иодониевыми солями получено с помощью химической поляризации ядер (ХПЯ) и метода ЭПР. Химическая поляризация ядер возникает в радикальных парах и проявляется в аномалиях спектров ЯМР продуктов превращения радикалов из этих пар. По кинетике ХПЯ можно судить о кинетике реакций [16]. В рассматриваемом случае ХПЯ наблюдали в бензоле, получавшемся при взаимодействии иодониевых солей с  $N,N'$ -тетраметил-*n*-фенилендиамином (ТМФА) или триэтиламином. Одновременно детектировались катион-радикалы ТМФА [17, 18]. Эти данные трактованы в [17, 18] как доказательство переноса электрона от амина к иодониевой соли в ключевой стадии превращений. Однако кинетические исследования показали, что механизм значительно сложней.

Кинетика окисления аминов дифенилиодонийхлоридом была исследована в нескольких работах. Реакции с ди-*n*-бутиламином [19], этианоламином [20] и триэтиламином [21] оказались радикально-цепными. В них имеется индукционный период, длительность которого увеличивают добавки ингибиторов радикально-цепных процессов. В определенных условиях наблюдается ХПЯ в образующихся бензоле и иодбензоле. Кинетические уравнения для реакций с этианоламином и триэтиламином имеют одинаковую форму (здесь  $Am$  — амин):

$$w = k[Ph_2I^+Cl^-][Am] \quad (3)$$

Однако эта форма меняется в случае дибутиламина, для которого при избытке амина:

$$w = k[Ph_2I^+Cl^-]^2, w_0 = k_0[Ph_2I^+X^-] \quad (4)$$

где  $w_0$  и  $k_0$  — скорость и константа скорости инициирования<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Последнее уравнение получено по данным кинетики ХПЯ в бензоле, образовавшемся в стадии инициирования. Добавки гидрохинона меняют форму кинетического уравнения окисления дибутиламина; механизм влияния гидрохинона неясен [19].

Уравнению (3) отвечает следующая схема реакции с триэтиламином:

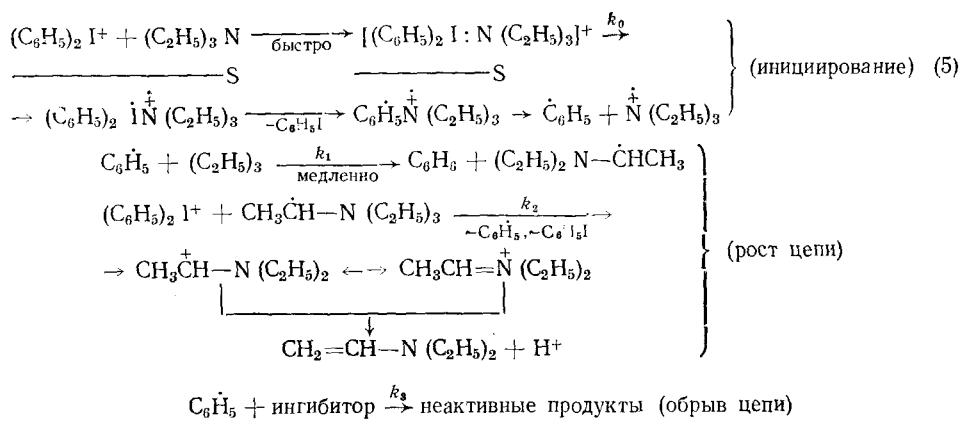
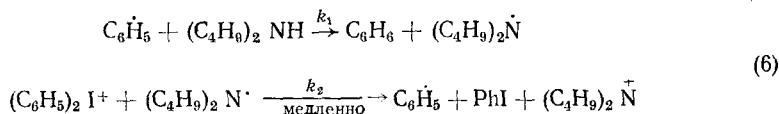


Схема (5) объясняет образование при окислении бензола, дифенила и соли триэтиламина: она согласуется с часто наблюдаемым при окислении алифатических аминов образованием соединений  $\text{RCH}=\text{NR}_2$  или виниламинов (см. ниже), а также с образованием радикалов  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , идентифицированных при фотоокислении [22].

Реакция с этиламином отличается лишь тем, что в лимитирующей стадии роста цепи фенильный радикал отрывает водород не от углерода амина, а от азота, давая радикал  $\dot{\text{N}}\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , участвующий в продолжении цепи.

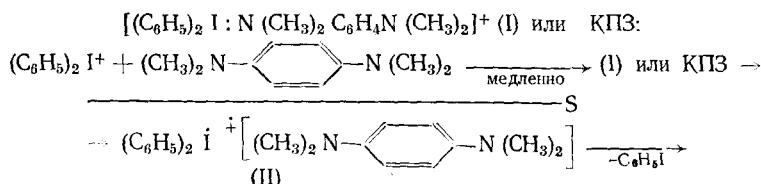
Напротив, механизм окисления дибутиламина существенно отличается от механизма (5) — рост цепи лимитируется не первой, а второй реакцией:

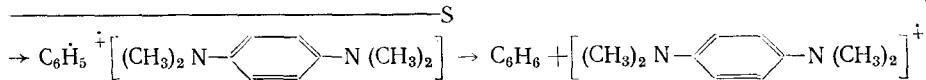


Это ведет к отмеченному выше изменению кинетического уравнения.

Причина обсуждаемых различий, по-видимому, в том, что радикалы  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$  и  $\dot{\text{N}}\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  менее устойчивы и образуются медленней, чем радикалы  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\dot{\text{N}}$ . С другой стороны, возможно, что первые два радикала быстрее отдают свои электроны иодониевому катиону, чем  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\dot{\text{N}}$ , поскольку потенциал ионизации последнего радикала выше, чем первых двух. Это приводит к изменению соотношения скоростей двух стадий роста цепи и к изменению формы кинетического уравнения.

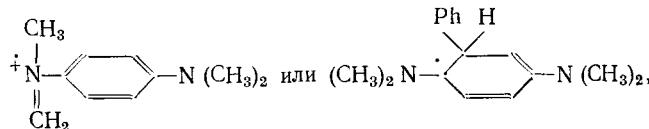
Взаимодействие  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}^+\text{Cl}^-$  с  $\text{N},\text{N}'$ -тетраметил-*n*-фенилендиамином (ТМФА) [23] также подчиняется уравнению (3), но коренным образом отличается от трех рассмотренных превращений. Это радикальный, но не цепной процесс. При протекании реакции наблюдается ХПЯ образующегося бензола, но отсутствует индукционный период, а ингибиторы радикально-цепных реакций не ведут к его появлению и не меняют скорости реакции. Рассматриваемая реакция, вероятно, идет по схеме, в медленной стадии которой (а не в быстрой стадии, как в схеме (5)) образуется комплекс





Однако не исключено, что комплекс или КПЗ образуются обратимо, а в медленной стадии происходит гомолитический распад комплекса или перенос электрона в КПЗ с образованием пары (II).

Реакция (7) аналогична стадии инициирования в схеме (5), но в отличие от схемы (5), за ней не следует стадия роста цепи. Это можно объяснить тем, что радикалы

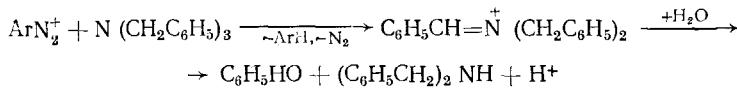


которые, вероятно, образуются при взаимодействии фенильных радикалов с ТМФА и для которых следует ожидать высокой стабильности, не способны быстро передавать электроны ионам  $\text{Ph}_2\text{I}^+$ . Именно поэтому процесс роста цепи не может конкурировать по скорости с реакцией (7).

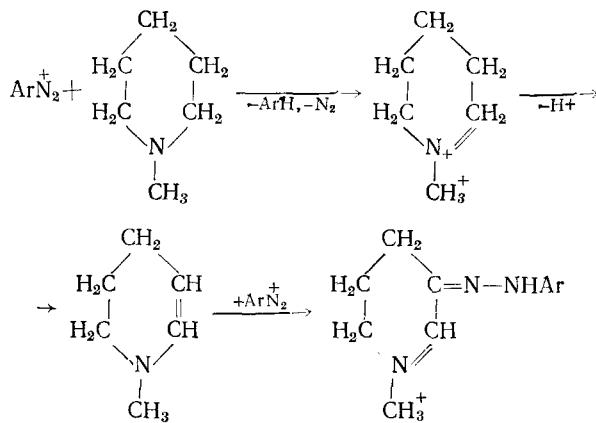
Таким образом, нецепное течение рассматриваемого превращения определяется свойствами радикалов, образующихся из ТМФА. Свойства радикалов, отвечающих аминам, как это ясно из изложенного, определяют особенности кинетики и механизма и других рассмотренных реакций.

## 2. Окисление диазониевыми слоями

Взаимодействие солей  $\text{ArN}_2^+\text{BF}_4^-$  с третичными аминами исследовано в работах [25, 26]. Реакции с трибензиламином или диметилбензиламином ведут к соединениям  $\text{ArH}$  и иминиевым солям, которые были идентифицированы по продуктам гидролиза. Эти результаты объясняны переносом гидрид-иона от  $\alpha$ -углеродного атома к иону  $\text{ArN}_2^+$ :

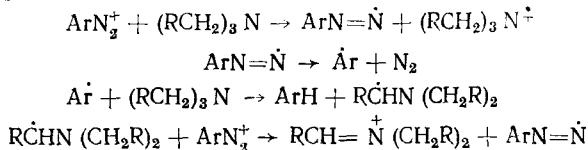


$\text{N}$ -Метил- или  $\text{N}$ -бензилпиперидин и  $\text{N}$ -бензилпирролидин реагируют по механизму того же типа, но более сложному:

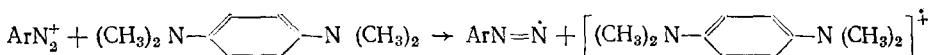


Однако имеются данные, противоречие приведенному механизму и указывающие на участие в реакции радикалов. Так, реакция вызывает полимеризацию акрилонитрила [27], ингибируется кислородом и добавками трихлорбромметана. Поэтому была предложена радикально-цеп-

ная схема [28]:



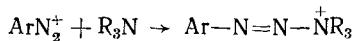
Однозначные доказательства радикального механизма были получены авторами работ [18, 29—31]. Они наблюдали ХПЯ в бензоле, образовавшемся при реакциях  $\text{PhN}_2^+\text{BF}_4^-$  с третичными жирными аминами, обнаружили возникновение катион-радикалов ТМФА и поляризацию протонов замещенных бензолов, получавшихся при окислении ТМФА солями диазония; скорость последней реакции пропорциональна концентрации обоих реагентов. Заместители в *пара*-положении кольца соли на несколько порядков меняют скорость реакции (окисление ускоряется при оттягивании электронов заместителями); влияние заместителей подчиняется уравнению Гамметта ( $\rho=1,92$ ). Приведенные данные послужили основанием для следующей схемы медленной стадии:



включающей перенос электрона от амина к катиону  $\text{ArN}_2^+$ .

Кинетика окисления триметил-, триэтил- и три-*n*-бутиламина солями  $n\text{-XC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$  исследована Грагеровым и сотр. [32, 33] по кинетике ХПЯ в образующихся соединениях  $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ . Реакция оказалась нецепной и подчиняется уравнению первого порядка. Заместители X как электроноакцепторные, так и электронодонорные, лишь в 2—3 раза ускоряют реакцию, а природа амина практически не влияет на ее скорость, хотя амины сильно отличаются по основности.

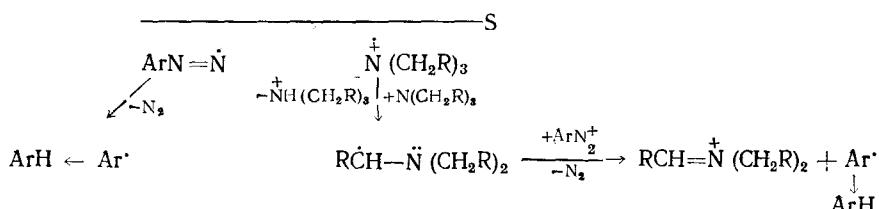
Эти результаты резко отличаются от полученных для окисления ТМФА. Для их объяснения авторы приняли, что в медленной стадии происходит распад на свободные радикалы промежуточного продукта, возможно  $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{NR}_3^+$ , образовавшегося по схеме:



Это предположение отвечает первому порядку реакции, объясняет слабую зависимость скорости реакции от природы X и ускорения ее как донорными, так и акцепторными заместителями (такие закономерности характерны для многих процессов распада на радикалы, см., например, [34]), и согласуется с независимостью скорости реакции от природы амина.

Существенное различие между реакциями диазониевых солей с ТМФА и с третичными жирными аминами, по-видимому, вызвано устойчивостью катион-радикалов ТМФА и легкостью переноса электрона от ТМФА. Таким образом, оно, как и в случае окисления аминов иодониевыми солями, обусловлено природой образующихся радикальных частиц. Это различие показывает, насколько необоснованным может оказаться суждение о деталях механизма реакций, сделанное по аналогии.

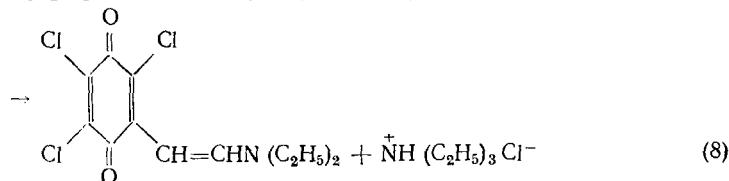
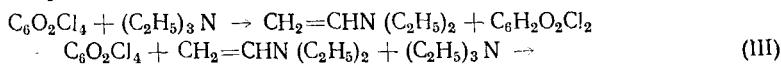
Превращения радикальных пар, возникающих при распаде упомянутого промежуточного продукта, можно изобразить схемой:



Среди продуктов реакции можно ожидать наличия аммониевых солей.

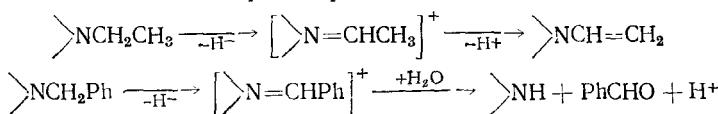
### 3. Окисление соединениями хиноидного типа

Реакции третичных жирных аминов с хинонами исследовали авторы работ [35, 36]. Они нашли, что, например, триэтиламин взаимодействует с хлоранилом в среде бензола по схеме:



Другие галогенсодержащие хиноны реагируют аналогично, но скорость реакции уменьшается по мере уменьшения сродства хинонов к электрону. Соединения типа (III) («синий хинон») дают лишь амины, содержащие остаток  $>\text{NCH}-\text{CH}_2-$ . Амины другого строения дают среди продуктов альдегиды.

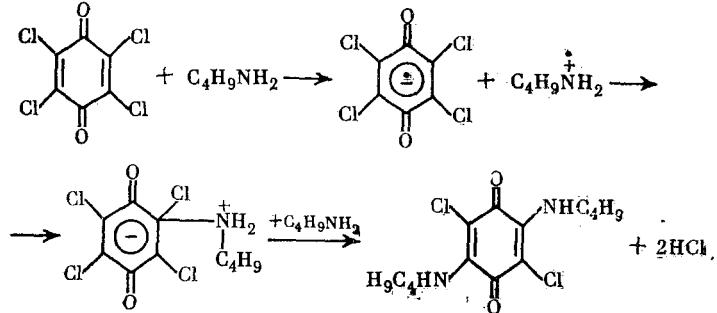
Авторы [35, 36] полагают, что в ключевой стадии происходит перенос гидрид-иона от амина к хинону, за которым быстро следует перенос протона из  $\beta$ -положения по отношению к азоту. Если такого протона нет в молекуле, то процесс останавливается на стадии образования иминиевых солей, дающих при гидролизе альдегиды:



Гидридный ион переносится в КПЗ хинонов с аминами. Существование таких комплексов подтверждено спектральными данными. Детали гидридного перемещения остаются неясными.

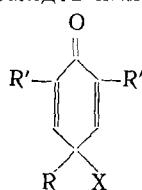
Упомянутые механизмы включают образование радикал-анионов семихинона, предшествующее возникновению «синего хинона». Это было доказано для реакции (8) в растворе хлороформа или ацетонитрила с помощью спектральных методов; и определены скорость, энергия и энтропия активации образования семихинона и соединения (III) [38]. Кинетические и активационные параметры получены и для переноса электрона от триизопропиламина и три-*n*-бутиламина к хлоранилу. В этих случаях процесс останавливается на стадии образования радикал-ионов семихинона. В среде метанола или этанола реакция (8) ведет не к «синему хинону», а к треххлоргидрохинону; причина этого изменения не выяснена.

Образование семихиноновых радикалов было установлено при взаимодействии хинонов различного строения. Ему способствует низкий потенциал ионизации амина, высокое сродство хинона к электрону и высокая полярность растворителя [39]. Эти радикалы оказались промежуточными продуктами в процессах нуклеофильного замещения хинонов аминами [40]. На первых стадиях замещения происходит накопление семихинонов, которые затем расходуются по мере накопления продуктов:



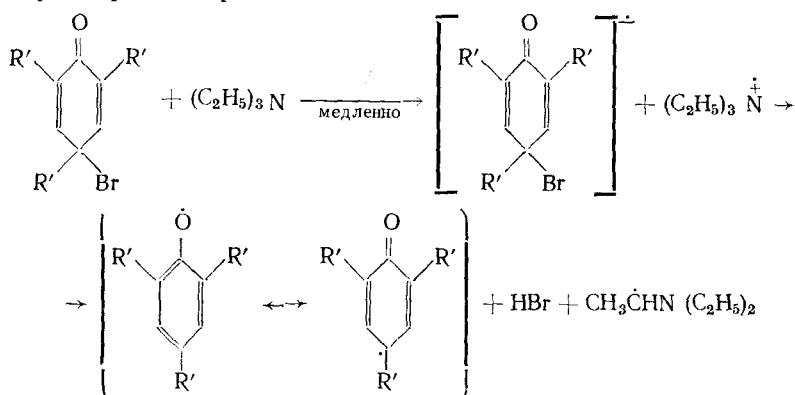
Изучена кинетика превращения.

В ряде работ исследованы реакции аминов с другими соединениями хиноидной структуры. Так, в [41] установлено, что реакции пространственно-затруднительных хинобромидов или хинонитролов:



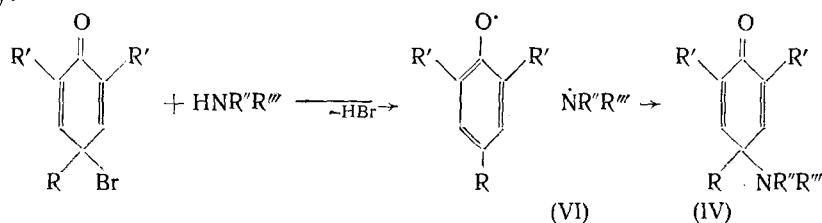
$R = \text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3; R' = \text{C}(\text{CH}_3)_3; X = \text{Br}, \text{NO}_2$

с триэтиламином, пиперидином или пиридином дают феноксильные радикалы. С избытком аминов превращение подчиняется кинетическому уравнению первого порядка; найдены его скорости и активационные параметры. Процесс протекает по схеме:

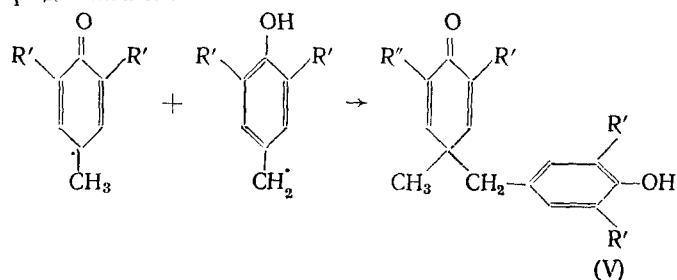


Показано также, что феноксильные радикалы при взаимодействии с аминами образуют фенолы.

В работах [42, 43] изучены реакции упомянутых хинобромидов с первичными и вторичными аминами и также констатировано промежуточное образование феноксильных радикалов. Среди основных продуктов, кроме фенолов и солей аминов, имеются хинамины (IV) и хинол (V). Реакции подчиняются кинетическому уравнению второго порядка, найдены их скорости и активационные параметры. Ключевой стадией превращений авторы считают перенос электрона от амина к хинобромиду:

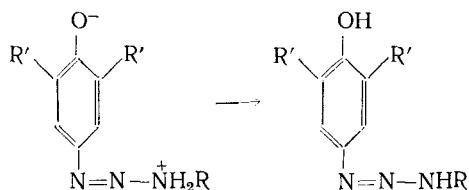


Образование (V) объяснено рекомбинацией феноксильных радикалов, вышедших из пары (VI) с продуктами их изомеризации [44] — оксибензильными радикалами:



Авторы работы [45] изучили взаимодействие аминов с *n*-бензохинондиазидами. Эти реакции с первичными аминами быстро идут уже при комнатной температуре, давая фенол, хинон и дифенохинон, отвечающие взятому хинондиазиду. Те же продукты получаются медленно при реакции хинондиазидов со вторичными аминами или при разложении триазенов, образованных хинондиазидами со вторичными аминами. Из аминов образуются продукты окисления; с третичными аминами реакция не идет.

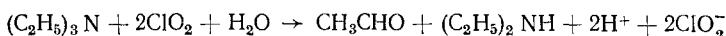
Авторы [45] полагают, что промежуточно образуются триазены. Эти соединения, отвечающие первичным и вторичным аминам, резко отличаются друг от друга по устойчивости. Они способны к распаду на радикалы (см., например, [46]). Радикалы, действительно, были обнаружены методом ЭПР и с помощью ХПЯ. Метод ХПЯ позволил изучить пути их превращения и, таким образом, выяснить ряд деталей механизма рассматриваемых процессов [47, 48]. Ниже на примере взаимодействия 2,6-ди-*трет*-бутил-*n*-бензохинондиазида с первичными аминами представлена схема превращения, учитывающая все полученные данные (схема 1). В схеме буквы (А) и (Е) означают положительную и отрицательную химическую поляризацию ядер, звездочка — поляризованный атом, (РП) — синглетную радикальную пару (см. стр. 128). Реакция начинается с присоединения электрофильного хинондиазида к амину, что приводит к образованию соединения, аналогичного продукту взаимодействия диазониевых солей с третичными аминами (см. выше). В результате переноса протона к кислороду образуется оксифенилтриазен:



Поляризация ядер в последнем указывает на обратимость его распада, а знак поляризации в азофеноле (VIII) — на его образование при диспропорционировании в (РП<sub>1</sub>)<sup>\*</sup>. Основной продукт реакции — фенол (IX), как показывает знак поляризации, получается в основном при диспропорционировании в (РП<sub>2</sub>)<sup>\*</sup>.

#### 4. Окисление двуокисью хлора и хлорноватистой кислотой

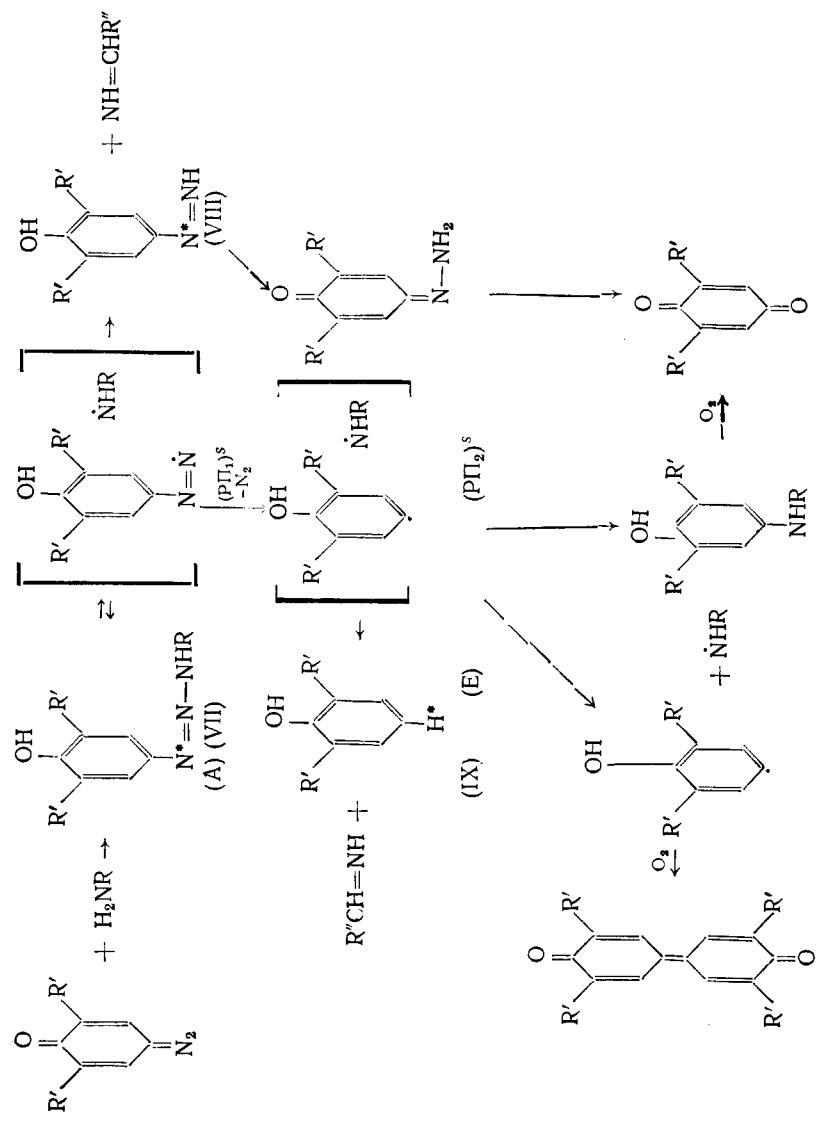
Окисление аминов двуокисью хлора в водных растворах изучено в [49—52]. В условиях, когда подавлены побочные реакции, при избытке амина расходуется два моля ClO<sub>2</sub> на моль амина и образуются продуктыdealкилирования аминов и альдегиды, например:



Скорость пропорциональна концентрациям амина и ClO<sub>2</sub>. Она уменьшается в ряду (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N > (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N > (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH; очень сильно скорость падает при переходе от третичных ко вторичным и первичным аминам. Скорости коррелируют со значениями  $\Sigma\sigma^*$  радикалов при азоте;  $\rho = -5,24$ . Для *мета*- и *пара*-замещенных бензилдиметиламинов константы скорости хорошо коррелируют с  $pK_a$  аминов (бренстедовское  $\alpha = 0,812$ ) и с  $\sigma$ -константами ( $\rho = -0,924$ ). Dealкилирование малоизбирательно: формальдегид и бензальдегиды получаются в отношениях  $\sim 3:1$ . При окислении  $((CH_3)_2N-\text{C}_6H_4-\text{N})_3$  или  $(CH_3)_2N-\text{C}_6H_4-\text{N}(CH_3)_2$  констатировано методом ЭПР образование катион-радикалов аминов.

Авторы [49—52] полагают, что в лимитирующей стадии происходит перенос электрона от амина к окислителю с образованием аминиевых

Схема 1

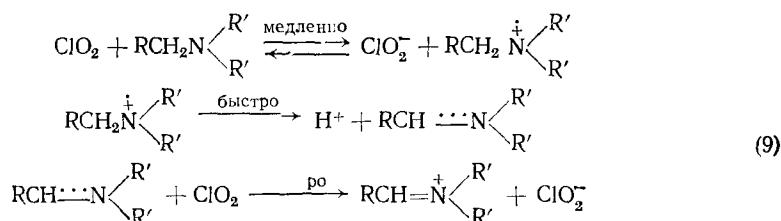


катион-радикалов и ионов  $\text{ClO}_2^-$ , а не отрыв атома водорода. Это подтверждается тем, что значения  $\Sigma\sigma^*$  остатков при азоте вторичных или третичных аминов коррелируют не только со скоростью окисления, но и с потенциалом полуволны полярографического окисления аминов, для которого обоснован аналогичный механизм.

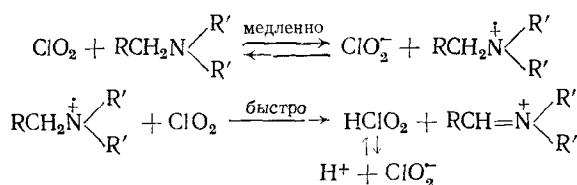
### Где ссылька?

Однако эта схема не объясняет всех наблюдаемых особенностей реакции. Выяснилось, что добавки ионов  $\text{ClO}_2^-$  уменьшают скорость окисления, не меняя кинетического уравнения и, таким образом, перенос электрона обратим. Уменьшение скорости пропорционально добавленным количествам  $\text{ClO}_2^-$  в случаях  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  и  $((\text{CH}_3)_2\text{CH})_2\text{NH}$ , но сложнее зависит от концентрации добавок в случаях  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NH}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$ . Анализ этих зависимостей приводит к выводу, что три последние амина реагируют одновременно по двум механизмам: с обратимым переносом в лимитирующую стадии электрона и с необратимым переносом  $\text{H}^+$  от  $\alpha$ -атома углерода к молекуле окислителя в медленной стадии реакции. Доля превращения по второму пути составляет 31% (при  $41^\circ$ ) для  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$ , 35% для  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NH}$  и 73% (при  $25^\circ$ ) для  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ . Она значительна для рассматриваемых аминов потому, что связи C—H в  $\text{CH}_2$ -группах ослаблены за счет взаимодействия с фенильным кольцом, и увеличивается при увеличении потенциалов ионизации аминов, которое затрудняет конкурирующий перенос электрона. Перенос  $\text{H}^+$  в медленной стадии подтвержден наблюдением первичных кинетических изотопных эффектов при окислении  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CD}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CD}_2\text{NH}_2$ .

Таким образом, амины, не содержащие группу  $\text{CH}_2$  по соседству с фенильным кольцом, реагируют с  $\text{ClO}_2$  с переносом электрона в медленной стадии:

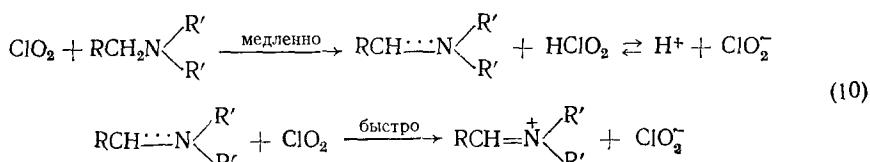


Стадия отщепления протона не может быть исключена из этой схемы и ее нельзя заменить схемой:



так как без стадии отщепления протона добавки ионов  $\text{ClO}_2^-$ , как показал анализ, нарушали бы первый порядок реакции по  $\text{ClO}_2$ , что не наблюдается.

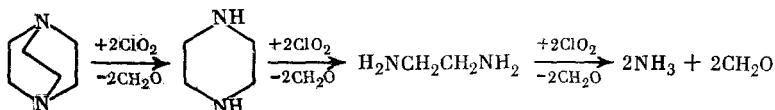
Амины, содержащие  $\text{CH}_2$ -группы, связанные с фенильным кольцом, реагируют с  $\text{ClO}_2$  как по схеме (9), так и с переносом  $\text{H}^+$  в медленной стадии:



Гидролиз иминиевых солей, образующихся по обеим схемам, приводит к наблюдаемым продуктам реакции — альдегидам RCHO и аминам R<sub>2</sub>NH.

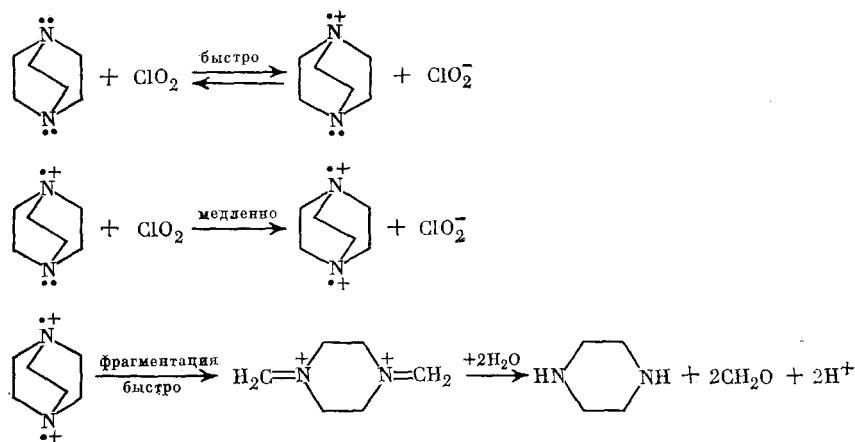
В противоречии с приведенными механизмами и опытными данными о кинетическом изотопном эффекте находятся результаты работы [53], в которой найдено, что замена воды при окислении бензиламина на D<sub>2</sub>O (замена C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> на C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>ND<sub>2</sub>) замедляет реакцию в пять раз.

Рассмотренные реакции деалкилирования аминов при действии ClO<sub>2</sub> происходят с разрывом связей C—N. Другой тип превращений, с разрывом связей C—C, наблюдается при взаимодействии ClO<sub>2</sub> или HClO с β-амино-, β-окси- или β-оксоаминами, например:



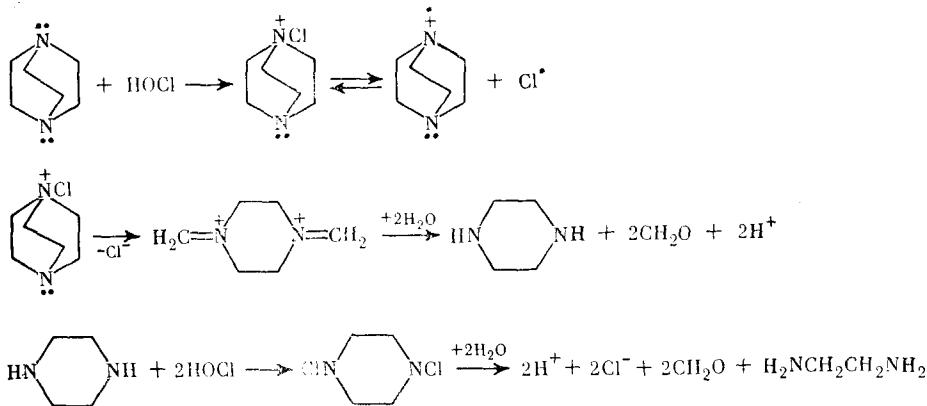
Эта «окислительная фрагментация» была изучена в работах [54—56] и в ряде случаев определены константы скорости.

Кинетика и механизм окислительной фрагментации исследованы на примере триэтилендиамина. Реакция с ним подчиняется кинетическому уравнению первого порядка по амину и второго по окислителю и замедляется ионами ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> пропорционально их концентрации. Методом ЭПР доказано образование в ходе реакции катион-радикалов триэтилендиамина. Предложена следующая схема:



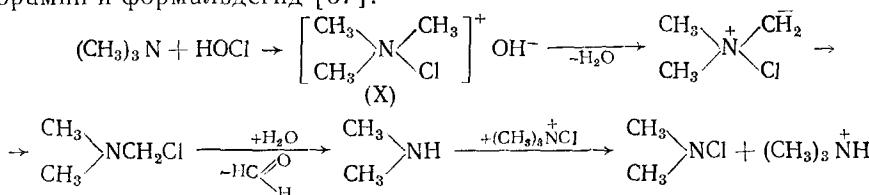
с образованием дикатион-бирадикала амина в медленной стадии, а не катион-радикала, как в схеме (9). Это различие обусловливает изменение вида кинетического уравнения. Оно вызвано высокой устойчивостью катион-радикала триэтилендиамина. Дикатион-бирадикал триэтилендиамина неустойчив и быстро претерпевает фрагментацию.

Окисление триэтилендиамина HOCl требует трех молей кислоты на моль амина и, вероятно, подчиняется кинетическому уравнению первого порядка по амину и по окислителю. И в этой реакции констатировано образование аминиевого катион-радикала, но цитированные авторы полагают, что он получается в качестве побочного продукта, так как HOCl является двухэлектронным окислителем. Механизм описывается ионной схемой:



Среди продуктов содержится 1,4-дихлорпиперазин, так как его гидролиз происходит медленно.

Окисление триметиламина HOCl в водных растворах дает диметилхлорамин и формальдегид [57]:

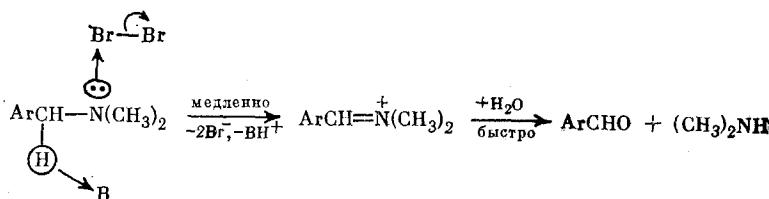


по схеме, аналогичной (11). Отщепление протона от соединения (X), вероятно, происходит и при реакции с исходным амином.

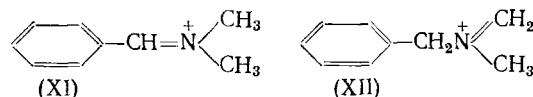
### 5. Окисление бромом, хлором и N-галогенаминосоединениями

Окисление аминов водным раствором брома при pH 5—7 и избытке амина исследовано в работе [58]. В этих условиях амины теряют одну алкильную группу. Вторичные алкилы отщепляются в виде кетонов, а судьба первичных зависит от строения исходного амина. Скорость окисления трипропиламина пропорциональна концентрациям обоих реагентов, сложно зависит от pH, не зависит от освещения. Для замещенных диметилбензиламинов выполняется гамметовская зависимость скорости от  $\sigma$ -констант заместителей в кольце,  $\rho = -0,84$ . Механизм реакции может состоять в отщеплении  $\alpha$ -водорода в виде H<sup>+</sup>, с одновременным отрывом электронной пары атома азота бромом. Однако этот механизм не объясняет различий в продуктах реакций первичных, вторичных и третичных аминов. Он подтвержден и детализирован исследованием кинетики окисления *пара*- и *мета*-замещенных диметилбензиламинов раствором брома в 50%-ной водной уксусной кислоте [59].

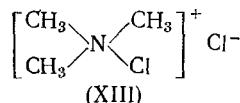
Реакция имеет первый порядок по каждому из реагентов, причем ее скорость коррелирует с  $pK_a$  аминов (бренстедовское  $\alpha = 0,67$ ) и подчиняется гамметовской зависимости ( $\rho = -0,95$ ). Добавки ацетата или бензоата натрия ускоряют окисление; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CD<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> реагирует медленнее, чем C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Облучение светом не влияет на скорость реакции. Окисление протекает очень избирательно с образованием с высоким выходом бензальдегида (в отличие от радикального процесса окисления бензилдиметиламина действием ClO<sub>2</sub>). Все эти особенности реакции объясняются схемой (где B — основание):



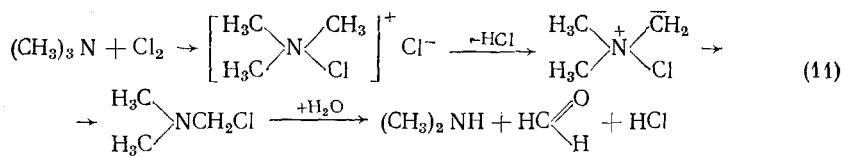
Избирательность окисления связана с тем, что в лимитирующей стадии преимущественно образуются ионы (XI), которые в отличие от ионов (XII) стабилизированы за счет сопряжения связи C=N с кольцом.



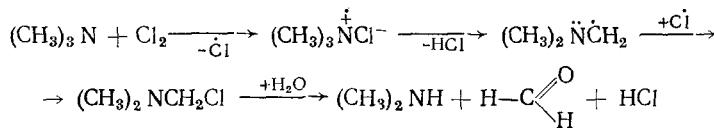
При взаимодействии триметил- или триэтиламина с водным раствором эквимолярного количества хлора образуется хлоридрат соответствующего вторичного амина. В растворе  $\text{CCl}_4$  триметиламин дает с хлором соединение, вероятно, имеющее строение (XIII):



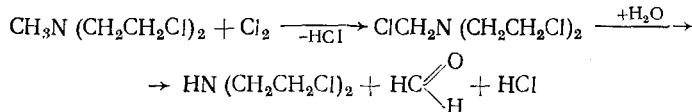
Это соединение при гидролизе превращается в продукты, образующиеся при реакции триметиламина с водным раствором хлора. На этом основании предложена следующая гетеролитическая схема [60]:



Однако показано [61], что схема (11) не отвечает кинетическим данным и что соединение (XIII) или реагирующая смесь триметиламина с хлором вызывают полимеризацию акрилонитрила. Поэтому авторами [61] предложена радикальная схема:



В работе [62] изучено окисление аминов типа  $\text{RN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$  хлором и N-хлоримидами, приводящее к деалкилированию амина, например:



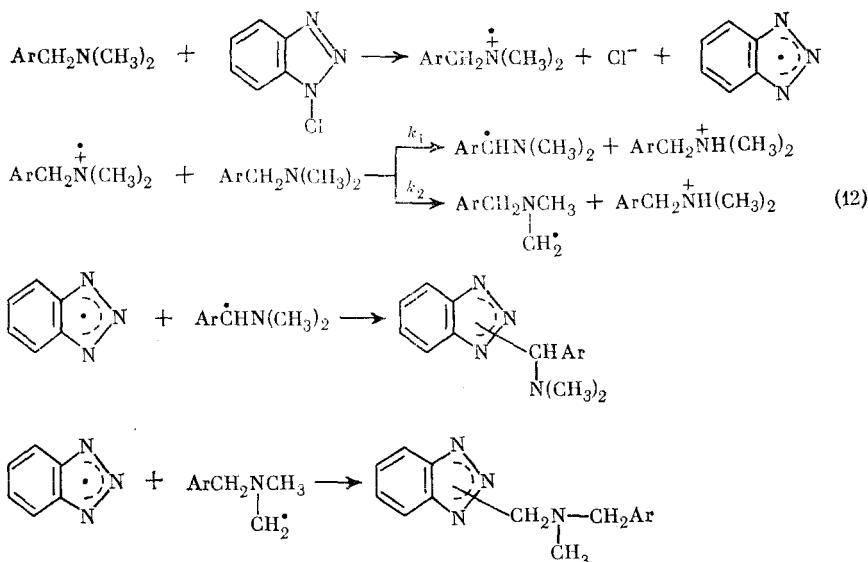
Механизм реакции не исследовался.

Окисление аминов 1-хлорбензотриазолом изучено в работе [63]. В случае *пара*-замещенных бензилдиметиламинов реакция приводит к 1- и 2-аминоалкилбензотриазолам, гидрохлоридам исходных аминов и соединениям, содержащим активный (положительный) хлор. Скорость образования продуктов, не содержащих активного хлора, в бензоле пропорциональна концентрациям обоих реагентов и коррелирует с  $pK_a$  аминов (бренстедовское  $\alpha = 0,63$ ). Влияние заместителей в фенильном кольце аминов описывается уравнением Гамметта ( $\rho = -0,71$ ). В реакции не наблюдается индукционного периода, скорость ее не зависит от освещения, присутствия кислорода или ингибиторов радикально-цепных процессов.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  окисляется быстрее, чем  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CD}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Превращение ускоряется добавками метанола. После кислотного гидролиза идентифицированы *пара*-замещенные бензальдегиды,  $n\text{-XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ , и формальдегид, образовавшийся из аминоалкилбензотриазолов.

Окисление триэтилендиамина дает 1,4-бис(бензотриазолилметил)-пиперазин — продукт окислительной фрагментации амина. Методом ЭПР установлено, что в реакции образуются катион-радикалы амина.

Катион-радикалы идентифицированы и при окислении N,N'-тетраметил-*n*-фенилендиамина. Первичные амины образуют монохлорамины.

Возникновение аминоалкилбензотриазолов объясено нецепной, радикальной схемой, согласующейся со всеми изложенными выше данными:



Два варианта ионного механизма — с переносом  $H^-$  или  $Cl^+$  авторы [63] отвергали на основании не очень надежных критериев — несоответствия величин  $\rho$  и значений кинетического изотопного эффекта величинам, обычно наблюдаемым при таких механизмах.

Отношение выходов продуктов гидролиза аминоалкилбензотриазолов — замещенных бензальдегидов и *n*-X<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>3</sub> определяется скоростями отрыва H<sup>+</sup> от CH<sub>2</sub>- или CH<sub>3</sub>-групп аминиевых катион-радикалов и равно отношению  $k_1/k_2$  (см. схему (12)). Это отношение зависит от природы X и уменьшается с ростом полярности растворителя. Для реакций в метаноле оно близко к статистическому, как и для окисления бензилдиметиламинов под действием раствора ClO<sub>2</sub> в воде.

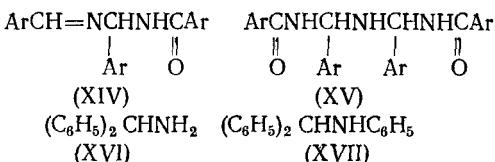
При действии на третичные амины N-бромусукцинида разрываются связи C—N и образуются вторичные амины и альдегиды (см., например, [64, 65]). На основании общих соображений для реакции предложена радикальная схема [66].

Работы по окислению аминов «хлорамином-Т» (CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>NNaCl) имеют синтетическую направленность. Проблемы механизма реакции исследовались лишь на примерах диэтаноламина [67] и моноэтаноламина [68]. Оба соединения претерпевают окислительную фрагментацию с образованием формальдегида, муравьиной кислоты и аммиака. Детали механизма неясны.

## 6. Окисление перманганатом калия, иодной и хромовой кислотой

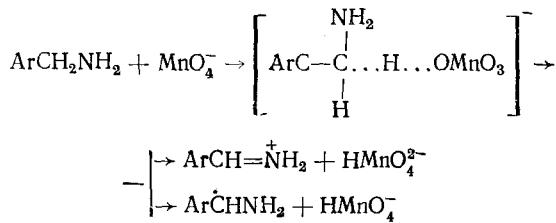
Механизм окисления аминов перманганатом калия до сих пор выяснен слабо. Краткий обзор ранних работ приведен в [69]; ниже рассмотрены исследования последних лет.

Замещенные бензиламины при окислении KMnO<sub>4</sub> в водном растворе *трет*-бутилола (1:1) в присутствии избытка CaSO<sub>4</sub> дают соединения (XIV) и (XV).



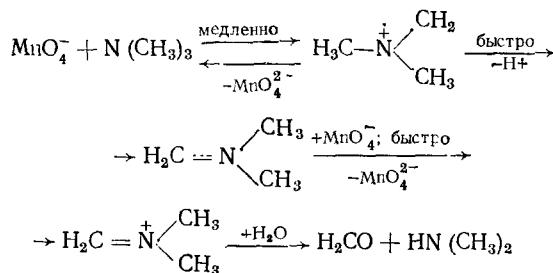
Механизм реакции не установлен, но, вероятно, в начальных стадиях образуются альдимины  $\text{ArCH}=\text{NH}$ ; к ним затем присоединяются исходные амины, давая продукты, окисление которых и приводит к соединениям (XIV) и (XV) [72]. Окисление (XVI), дибензиламинов и (XVII) протекает, по-видимому, аналогично. Третичные амины, не способные превращаться в альдимины, окисляются иначе. Так, трибутиламин дает дибутиламин, масляный альдегид, масляную кислоту и  $\text{N},\text{N}$ -дибутиламида масляной кислоты, которые являются продуктами дальнейших превращений первоначально образующегося енамина  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ . Трибензиламин окисляется до бензальдегида и бензойной кислоты; дибензиламина не образуется. Механизм этой реакции не установлен [70].

В работе [71] обнаружено, что при реакции замещенных бензиламинов с  $\text{KMnO}_4$  в воде окислению подвергаются амины, а не их соли. При  $\text{pH} 10$  скорость реакции описывается уравнением первого порядка по амину и по окислителю. Скорость не зависит от ионной силы раствора. Энергия активации составляет  $10,4-11,7$  ккал/моль, энтропия активации от  $-21,6$  до  $-24,8$  э. е. Бензиламин окисляется в семь раз быстрее, чем  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CD}_2\text{NH}_2$ , но с той же скоростью, что  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{ND}_2$ . Влияние заместителей коррелирует с  $\sigma^+$  ( $\rho = -0,28$ ). При высоких значениях  $\text{pH}$  имеет место еще одна реакция, механизм которой не установлен. Для реакции в слабощелочных средах предложен механизм:



по которому активированный комплекс распадается с переносом гидрид-иона или  $\text{H}^\cdot$ . Радикалы затем (после потери протона) окисляются в бензальдимин.

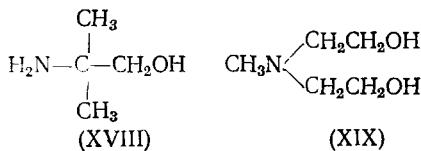
В работе [73] найдено, что скорость окисления аминов при  $\text{pH} 7,5-8$  пропорциональна концентрациям окислителя и субстрата и падает в ряду:  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} > (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} > \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ; найдено также, что  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  окисляется в формальдегид в 1,84 раза быстрее, чем  $(\text{CD}_3)_3\text{N}$ . По мнению авторов [73], в медленной стадии окисления триметиламина происходит перенос электрона, а отрыв водорода не является главным направлением реакции. Превращение идет преимущественно по схеме аналогичной схеме окисления при действии  $\text{ClO}_2$ :



При переходе ко вторичным или первичным аминам, как в случае окисления действием  $\text{ClO}_2$ , все большее значение приобретает отрыв водорода в медленной стадии реакции.

В работе [74] изучено окисление  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  водным раствором  $\text{KMnO}_4$  при  $\text{pH} 6-8$  и предложен механизм, в котором аминиевые катион-радикалы образуются при взаимодействии аминов с комплексами марганца. Последние получаются на первых стадиях из комплексов аминов с соединениями  $\text{Mn(VII)}$  и  $\text{Mn(V)}$ .

При действии иодной кислоты этианоламин, диэтаноламин, триэтаноламин, этилендиамин и амины (XVIII) и (XIX) испытывают окислительную фрагментацию [75], причем реакция с этианоламином и этилендиамином протекает количественно [76].

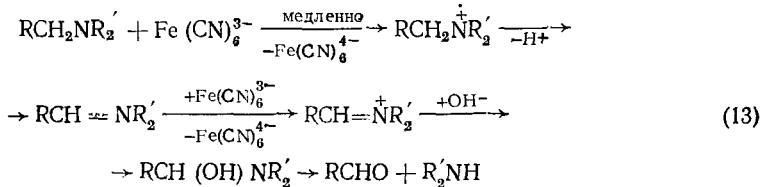


Исследование кинетики окисления этианоламина [77] и N-метилэтаноламина [77, 78] не дало достаточно данных для установления механизма реакции. Неясно даже, участвуют ли в окислении этианоламины или их протонированные формы, ионы  $\text{H}_4\text{IO}_6^-$  или  $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{IO}_5^-$ ,  $\text{HIO}_5^{2-}$ .

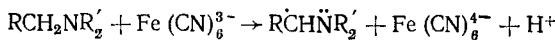
Механизм окисления аминов хромовой кислотой не изучен. Лишь в работе [79] приведены данные о кинетике окисления ряда аминов в  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3$  под действием  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в кислой среде.

### 7. Окисление под действием $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_4$ , николината $\text{Ag}^{2+}$ и $\text{AgNO}_3$

Окисление третичных аминов под действием  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  в водных растворах при  $\text{pH} > 12$  исследовано Смитом и сотр. При избытке субстрата на моль амина тратится два моля окислителя и образуются главным образом продукты окислительного деалкилирования. Реакция подчиняется кинетическому уравнению первого порядка по окислителю и амину. В случае третичных N-метил- или N,N-диметиламинов [80] преимущественно протекает деметилирование. Образующиеся вторичные амины далее не окисляются. Скорость реакции коррелирует со значениями  $\sum \sigma^*$  заместителей при атоме азота;  $\rho^* = -5,45$  и близко к значению  $\rho^* = -5,24$ , найденному для окисления аминов при действии  $\text{ClO}_2$ , при котором в лимитирующей стадии переносится электрон. Добавки  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  не влияют на скорость окисления. Наблюдается солевой эффект катионов. Все эти данные объясняются схемой, включающей необратимый перенос электрона от амина к окислителю в медленной стадии<sup>2</sup>:



Альтернативная схема, в которой первые две стадии заменены согласованной потерей амином электрона и  $\alpha$ -протона:



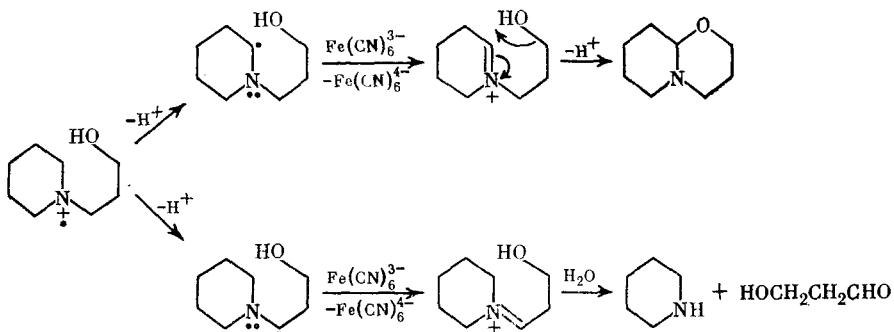
плохо согласуется с большим значением  $\rho^*$  и малой величиной кинетического изотопного эффекта (см. ниже). Возможность одновременного течения реакций по обеим схемам исключается тем, что для серии изученных аминов имеется линейная зависимость  $\delta\Delta H^\ddagger$  от  $\delta\Delta S^\ddagger$ .

Окисление *пара*-замещенных N,N-диметилбензиламинов [81] также идет по механизму (13). Скорость реакции коррелирует с  $\sigma$ -Гаммета заместителей в кольце, с  $\sum \sigma^*$  заместителей при азоте и с  $\text{p}K_a$  аминов.

<sup>2</sup> В работе [82] найдено, что при  $\text{pH} 8,8$  скорость окисления триэтиламина при действии  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  уменьшается при добавлении  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  пропорционально концентрации добавки. Поэтому был сделан вывод об обратимости переноса электрона в медленной стадии. Несоответствие этих данных изложенным выше объяснено различиями в значениях  $\text{pH}$ .

Значения  $\rho$ ,  $\rho'$  и  $\alpha$  ( $-0,989$ ,  $-4,24$  и  $0,990$  соответственно) близки к величинам, найденным для случая окисления N,N-диметилбензиламинов действием  $\text{ClO}_2$ . Соотношение продуктов диметилирования и дебензилирования (образующихся после потери  $\text{H}^+$  из  $\text{CH}_3$ - или  $\text{CH}_2$ -группы аминов) отличается от статистического. В соответствии со схемой (13) оно определяется относительной кислотностью N-метильного или N-бензильного атомов водорода и числом этих атомов.

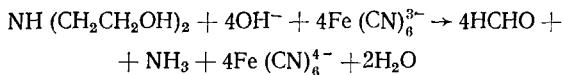
Схема (13) подтверждена при окислении триалкиламиноспиртов и триалкиламиноаминов [83]. Так, 3-пиперидинопропан-1-ол дает продукт циклизации и пиперидин, что объясняется промежуточным образованием катион-радикала и иминиевых ионов:



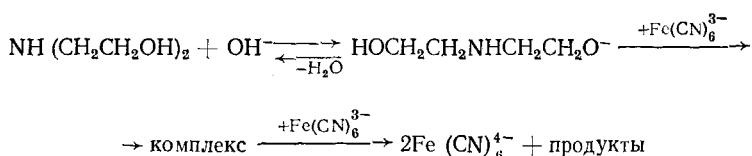
Перенос электрона в лимитирующую стадию подтверждается низким значением кинетического изотопного эффекта при окислении  $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$  и  $\text{CD}_3\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$  ( $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1,04$ ). Соотношение продуктов диметилирования и дебенилирования сильно меняется при изотопном замещении — изотопный эффект равен 3,6 [84].

В [84] показано также, что закономерности скорости окисления третичных аминов, обладающих атомом азота в составе циклов или бициклических, хорошо объясняются схемой (13). Катион-радикалы  $\text{R}_3\overset{+}{\text{N}}$  имеют плоское строение, а переходное состояние процесса их образования близко по структуре к катион-радикалам. Поэтому скорость окисления контролируется теми изменениями напряжения в циклах и теми препятствиями к изменению конформаций, которые возникают при превращении молекул в катион-радикалы. Эта трактовка подтверждена в работе [85] на примерах триалкиламиноспиртов, их эфиров, триалкиламиноаминов, фениламинов, циклических, бициклических и трициклических аминов.

В отличие от третичных аминов диэтаноламин при окислении под действием  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  в водной щелочи испытывает окислительную фрагментацию [86—88]:



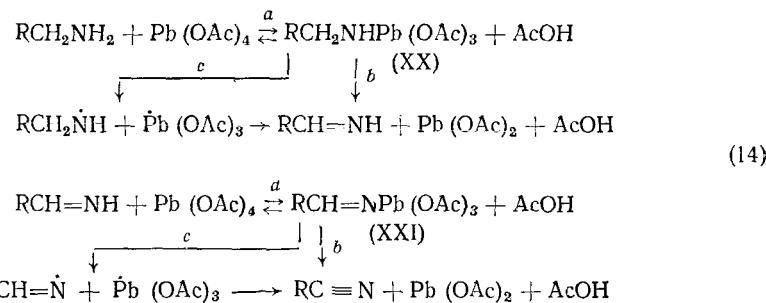
Процесс аналогичен окислению  $\beta$ -оксиаминов действием  $\text{ClO}_2$ . Его механизм изучен недостаточно. При низких концентрациях  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  скорость окисления пропорциональна концентрациям щелочи, субстрата и окислителя, но порядок по окислителю уменьшается с ростом его концентрации и может стать нулевым. Добавки солей, в том числе  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  ускоряют реакцию, а добавки метанола замедляют. Предложен следующий механизм:



При низких концентрациях окислителя скорость реакции лимитируется образованием комплекса, что объясняет ее третий порядок, а при высоких — ионизацией этаноламина.

Окисление первичных аминов, обладающих метиленовой группой при действии  $Pb(OOCCH_3)_4$  в кипящем бензole [89, 90], приводит к образованию нитрилов с выходом до 60%. Реакцию считают двухступенчатым дегидрированием, с промежуточным образованием альдиминов. Схему подтверждает образование 2—4% бензальдегида при окислении бензиламина и последующем гидролизе, так как альдегид, вероятно, получается из альдимины  $C_6H_5CH=NH$ . Алифатические альдегиды при реакции не образуются, так как их альдимины неустойчивы. Последние быстро полимеризуются, что снижает выход нитрилов и повышает выход смол.

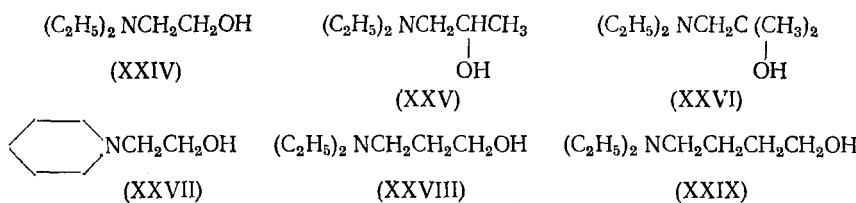
Детализируя механизм, авторы [89, 90] постулируют промежуточное образование продуктов аминолиза тетраацетата свинца (XX) и (XXI) (см. схему (14)) и их гомолитический распад. Основанием служит аналогия с алкоголизмом  $Pb(OAc)_4$  и фотохимическим окислением бензиламина в бензонитрил под действием  $Pb(OAc)_4$ . Схема имеет вид:



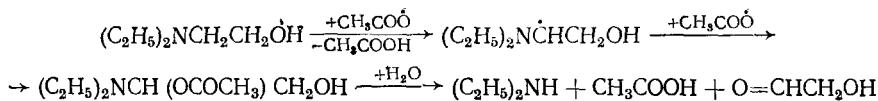
Соединения (XX) и (XXI) превращаются в имин или нитрил прямо (путь *b*) или с промежуточным образованием пар радикалов (путь *c*). Предложены и схемы образования побочных продуктов.

При окислении дibenзиламина получаются бензальдегид, бензонитрил, бензиламин, соединения  $C_6H_5CH_2N=CHC_6H_5$  (XXII) и  $C_6H_5CH\cdot(COCH_3)NH=CHC_6H_5$  (XXIII). Предложена схема реакции, на первой стадии которой по механизму, аналогичному (14), получается (XXII), дальнейшими превращениями которого объяснено возникновение других упомянутых продуктов.

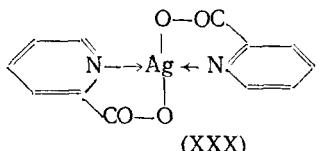
Триэтиламин очень медленно окисляется тетраацетатом свинца в ледяной уксусной кислоте, а амины (XXIV)–(XXVII) окисляются быстро. После гидролиза амины (XXIV)–(XXVI) дают с хорошими выходами диэтиламин, а (XXVII) — пиперидин. Гидроксиамины (XXVIII) и (XXIX) окисляются намного медленней, чем (XXIV)–(XXVII), но быстрее, чем смесь  $(C_2H_5)_3N$  с 1-пропанолом, которая в свою очередь окисляется быстрее триэтиламина [91]. При окислении аминов (XXIV) и (XXVII) образуется глиоксаль.



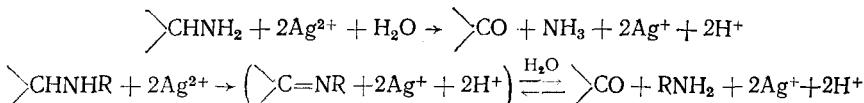
Приведенные данные показывают, что при реакции расщепляются C—N-связи. Цитированные авторы предложили следующий механизм процесса:



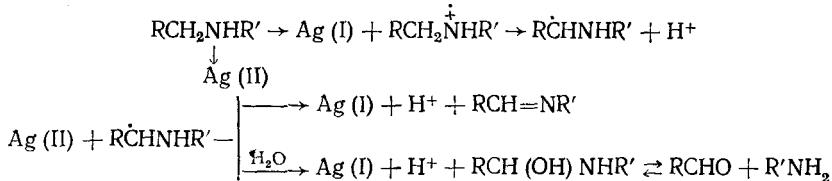
Окисление первичных и вторичных аминов, имеющих  $\alpha$ -атом водорода, под действием суспензии николината двухвалентного серебра (XXX) в воде или полярных растворителях [93] приводит к образованию альдегидов или кетонов и, по-видимому, идет через стадию образования иминов.



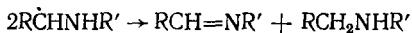
Последние были выделены в тех случаях окисления вторичных аминов, когда имины устойчивы. Устойчивые имины, отвечающие первичным аминам, окисляются далее в нитрилы. Стхиометрия реакции выражается уравнениями:



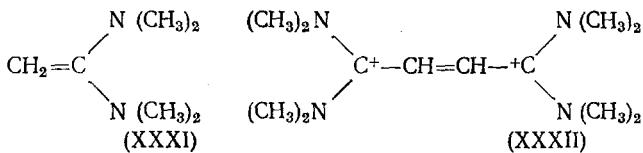
Авторы [93] полагают, что амины замещают в комплексе (XXX) пиколиновую кислоту, после чего отдают электрон атому Ag (II). Затем следует окисление образовавшегося радикала второй молекулы пиколината, приводящее к имину непосредственно или через стадию образования гидроксиамина:



Не исключено, что имины образуются при диспропорционировании  $\alpha$ -аминорадикалов:



Взаимодействием винилиден-бис-диалкиламинов с нитратом серебра в ацетонитриле ведет к окислительной димеризации с образованием диамидиниевых солей [94, 95]. Так, из соединения (XXXI) образуется (XXXII) и металлическое серебро.



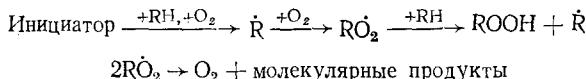
Если исходный амин содержит две двойные связи, то возможно образование циклических или бициклических продуктов. Предполагается, что превращение идет с участием катион-радикалов. В некоторых случаях их образование констатировано методом ЭПР.

## 8. Окисление молекулярным кислородом и озоном

При окислении триэтиламина кислородом в газовой фазе при 200° [96, 97] образуются главным образом этиламин, ацетальдегид и диэтиламин. Концентрация диэтиламина сначала растет, но быстро достигает предельной величины. Полагают, что кислород отрывает Н из CH<sub>2</sub>-группы, затем другая молекула кислорода присоединяется к образовавшемуся радикалу, давая перекисный радикал; этиламин получается при

внутримолекулярном разложении этого радикала, а диэтиламин — в итоге распада гидропероксида. Детали механизма не установлены.

В работах [98—109] исследованы кинетические закономерности инициированного радикалами жидкофазного окисления аминов кислородом. Эти реакции идут при более низкой температуре, чем окисление в газовой фазе; их продукты не исследованы. В большинстве случаев окисление представляет собой радикально-цепные процессы и с первичными и вторичными аминами идет по схеме:



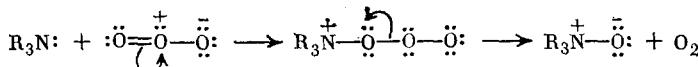
в которой  $\dot{R}$  —  $\alpha$ -аминорадикал. Третичные амины окисляются легче первичных и вторичных. Предполагается участие в реакции енаминов и в некоторых случаях линейный обрыв цепей [102].

Специфика рассматриваемых реакций состоит в том, что  $\alpha$ -аминоперекисные радикалы обладают не только окислительными, но и восстановительными свойствами. Они способны регенерировать ингибиторы радикально-цепных процессов, что объясняет наблюдаемые высокие стехиометрические коэффициенты ингибирования.

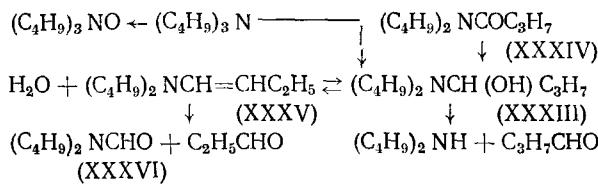
Жидкофазное автоокисление снаминов сложного строения исследовано в работе [110]. Реакция протекает по радикально-цепному механизму. В стадии инициирования амин отдает кислороду электрон с образованием аминиевых катион радикалов. Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  или  $\text{Cu}^{2+}$  реагируют аналогично и сильно ускоряют автоокисление.

В работе [111] найдено, что  $\text{RuCl}_3$  катализирует гомогенное жидкотвердое окисление аминов кислородом. В толуоле при  $100^\circ$  бензиламин превращается в бензонитрил и бензамид, а из *n*-бутиламина образуются бутиронитрил и бутироамид. 2-Аминогексан дает соответствующий кетон (образующийся при гидролизе имина) и продукт конденсации кетона с исходным амином. Предложены варианты механизма с участием рутений(III)-амидного и рутений(III)-гидридного комплексов.

При взаимодействии с озоном в хлороформе при низких температурах третичные амины с высокими выходами превращаются в N-окиси [112]. Вероятно, реакция идет по схеме [112, 113]:



Превращение подробнее исследовано на примере три-*n*-бутиламина [6, 114]. Кроме его N-окиси образуются соединения (XXXIV), (XXXVI) и дибутиламин. На соотношение их выходов влияют природа растворителя и температура. В хлороформе или метаноле при  $-45^\circ$  главным продуктом является N-окись, в углеводородах или 1-хлорбутане при  $-45^\circ$  или  $-78^\circ$  — дибутиламин, а при  $+15^\circ$  (XXVI). Показано также, что при соотношении трибутиламина и озона 1:1 при  $-78^\circ$  в пентане в результате последующего нагревания до  $20^\circ$  образуется енамин (XXXV), который окисляется озоном в (XXXVI). Предложена следующая схема процесса:



Возникновению N-окиси, по-видимому, благоприятствует склонность растворителя к образованию водородных связей; карбиноламин (XXXIII) получается в среде углеводородов или 1-хлорбутана. Он претерпевает окисление в (XXXIV), гидролиз, дающий бутиламин и мас-

ляный альдегид, и дегидратацию в (XXXV) с последующим озонолизом по месту двойной связи. Нагревание, способствующее дегидратации, снижает выход дибутиламина и повышает выход дибутилформамида. При окислении суспензии трибутиламина в воде преобладает гидролиз карбиноламина, ведущий к дибутиламину и масляному альдегиду. Рассмотренная схема, однако, не объясняет механизма образования карбиноламина.

Первичные амины окисляются озоном в нитросоединения. При низких температурах выходы составляют 25—50% [115]. Вероятно первоначально образуются алкилгидроксиламины и нитрозосоединения, что подтверждается присутствием в реакционной смеси алкилгидроксиламинов в случае, если окисление прервано после введения одного эквивалента озона, превращением алкилгидроксиламинов при действии озона в нитросоединения и окраской, характерной для нитрозосоединений, появляющейся в ходе реакции.

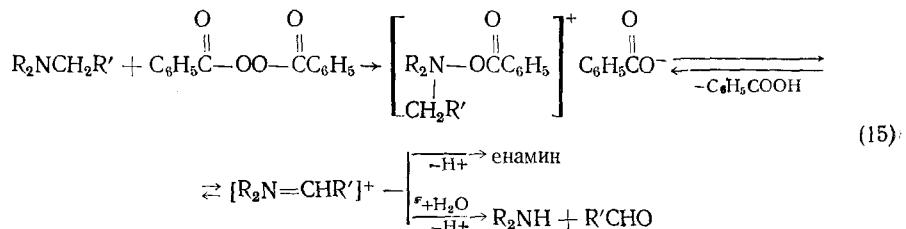
Оксими при окислении озоном не превращаются в нитросоединения, поэтому в случае аминов с третичными углеводородными радикалами, переходящих в нитрозосоединения, не способные изомеризоваться в оксими, в соответствии с рассмотренной схемой следует ожидать больших выходов нитросоединений, чем для аминов с первичными или вторичными углеводородными радикалами. Это предсказание подтвердилось.

Следует отметить, однако, что механизм образования алкилгидроксиламинов и их превращения в нитрозосоединения и затем в нитросоединения остается неясным.

## 9. Окисление перекисными соединениями

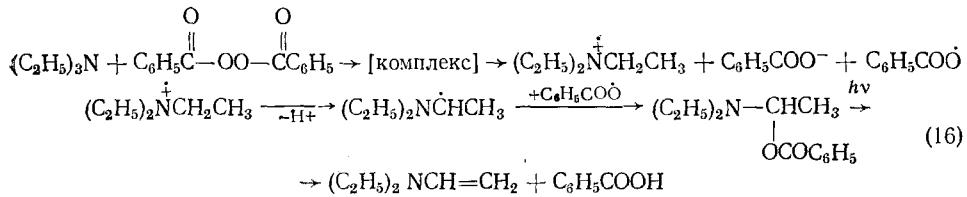
Окисление аминов перекисными соединениями часто зависит от природы растворителя и нередко различается по механизму для случаев первичных, вторичных или третичных аминов. Среди этих реакций, по-видимому, имеются как гетеролитические, так и гомолитические. Исследование их кинетики осложнено часто встречающимся торможением или ускорением окисления продуктами реакций и распространностью радикально-цепных процессов. Схемы механизма окисления далеко не всегда удовлетворительно обоснованы, а детали часто неизвестны.

Взаимодействие перекиси бензоила с третичными аминами исследовано в работе [116]. В среде бензола при избытке амина в стадиях окисления аминов с группировкой  $R_2NCH_2CH_2$  получаются енамины, идентифицированные по образованию соединений типа «синего хинона» (см. стр. 125) при проведении реакции в присутствии хинонов. Енамин  $(C_2H_5)_2NCH=CH_2$  был выделен [117]. Амины типа  $(CH_3)_2NCH_2Ag$ , не способные образовывать енамины, дают иминиевые соли, гидролизующиеся во вторичные амины и карбонильные соединения. Эти данные объяснены схемой, аналогичной схеме взаимодействия перекиси бензоила с диметиламилином [118]:



В первой стадии протекает нуклеофильное замещение с образованием четвертичной соли, отвечающей эфиру замещенного гидроксиламина. Схему (15) подтверждает выделение соединения такого типа при окислении триметиламина перекисью ацетила [119]; однако ей противоречит образование радикалов, вызывающих полимеризацию (см., например, [120, 121]).

Участие радикалов в стадиях окисления аминов перекисью бензоила, промежуточные продукты, кинетика и механизм реакций изучены в работах [122—128]. Авторы использовали метод хемилюминесценции, которая возникает в процессе рекомбинации радикалов: ее появление служит признаком радикального механизма, а изменение интенсивности позволяет судить о кинетике реакции. Установлено, что окисление триэтиламина перекисью бензоила подчиняется кинетическому уравнению первого порядка по каждому реагенту, имеет радикальный, но не цепной механизм. Бензойная кислота замедляет, а пиридин ускоряет реакцию благодаря комплексообразованию с аминами или перекисью соответственно. При избытке перекиси наблюдается хемилюминесценция, отвечающая окислению промежуточного продукта, вероятно енамина. Енамин при гидролизе дает диэтиламин и ацетальдегид. Предложена следующая схема:

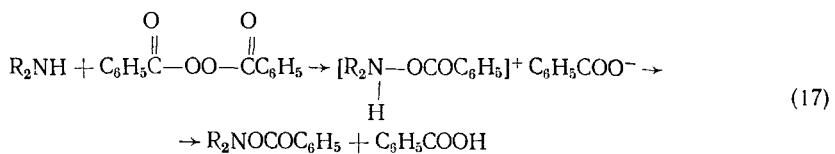


близкая к схеме Хорнера для окисления N,N-диалкиланилинов (см., например, [129]). Возможно, что промежуточный комплекс представляет собой четвертичную соль, отвечающую эфиру замещенного гидроксиамина [130], которая быстро распадается на радикалы. Возможно также, что параллельно идет распад соли по нерадикальному механизму (см., например, [117]).

Окисление аминоспиртов  $R'R''NCH_2CH_2OH$  [123, 128, 131], по мнению авторов цитированных работ, идет по схеме, аналогичной (16). Окисление триэтаноламина [132—134] является радикально-цепной реакцией.

Структурные факторы, определяющие направление деалкилирования третичных аминов, исследованы в работе [135].

Процессы окисления вторичных аминов [122, 126, 127, 133, 136—140] также обычно являются реакциями второго порядка. Радикалы в этих превращениях, вероятно, не образуются или образуются не в начальных стадиях, а при окислении промежуточных продуктов (например,  $(C_2H_5)_2NCH=CH_2$ , получающегося при окислении диэтиламина [143]). Предлагавшиеся ранее радикальные схемы (см., например, [194]), вероятно, неправильны [142]. По-видимому, [149] в этих реакциях образуются катионы четвертичных солей производных гидроксилиамина, которые затем быстро теряют протоны:

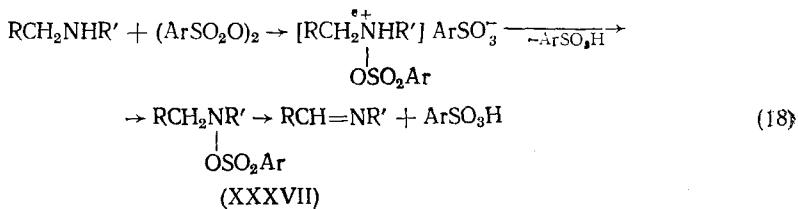


Не исключено также [139], что вторичные амины реагируют не с перекисью, а с комплексом амина с перекисью.

Окисление перекисью бензоила первичных аминов исследовано лишь на примерах пропиламина [127], бутиламина [140] и бензиламина [144—146]. Представления о механизме этих превращений слабо разработаны.

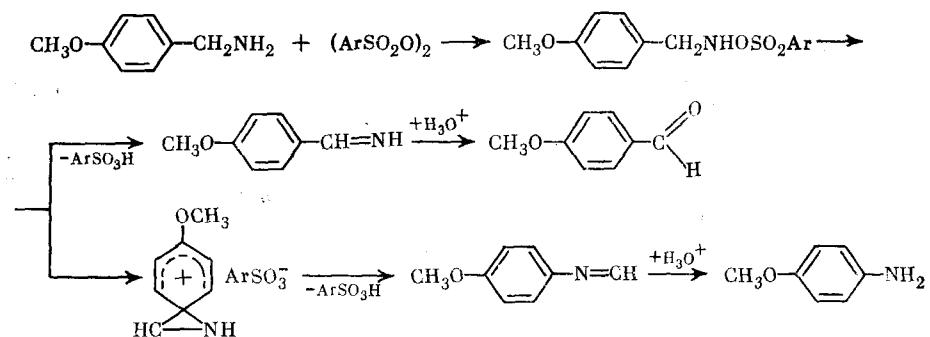
При взаимодействии первичных или вторичных аминов с перекисью *n*-нитробензольсульфонила и последующем гидролизе получаются карбонильные соединения, передко с хорошими выходами. В промежуточных стадиях окисления образуются имины, которые иногда удается выделить. По-видимому, процесс начинается с нуклеофильной атаки амина на перекись, аналогичной реакции (17), а затем от соединения

(XXXVII) отщепляется еще одна молекула сульфокислоты:



Такому двухэлектронному механизму благоприятствует электрофильная природа перекиси и ее склонность к отщеплению остатка  $\text{ArSO}_3^-$ .

«Аномальное» течение реакции исследовано в работе [148]. При окислении, например, *n*-метоксибензиламина или бензгидриламина, кроме ожидавшихся по схеме (18) *n*-метоксибензальдегида или бензофенона образуются *n*-метоксианилини или бензальдегид. Эти результаты объясняны миграцией арильного остатка от углерода к положительно заряженному атому азота, возникающему при ионизации соединения типа (XXXVII):



В [148] показано, что радикальные варианты механизма менее вероятны.

Окисление аминов дициклогексилпероксидикарбонатом ( $C_6H_{11}OCOO$ )<sub>2</sub> исследовано в работе [141]. Реакция с триэтиламином, N-диэтилэтаноламином и N-этилдиэтаноламином при избытке амина подчиняется кинетическому уравнению второго порядка и сопровождается хемилюминесценцией. Предложен радикальный механизм, аналогичный (16).

Окисление аминов персульфатом калия в воде исследовано в работах [149—166]. По закономерностям скорости и механизму реакции их авторы разделили амины на две группы [149, 150]. К первой группе отнесены первичные и вторичные амины. Продукты их окисления не установлены; скорость подчиняется кинетическому уравнению второго порядка и пропорциональна концентрации KOH. Первичные амины окисляются медленнее вторичных. Начальные скорости окисления аминов этой группы пропорциональны  $RK_a$  аминов, что объяснено комплексообразованием амина с перекисью в медленной стадии. Механизм реакции не установлен, но, вероятно, он нерадикальный [149—152].

Ко второй группе отнесены третичные амины и аминоспирты. При окислении третичных аминов [149, 150, 153—156] образуются вторичные амины и карбонильные соединения. Среди продуктов реакции с триэтиламином обнаружен диэтилвениламин, дающий диэтиламин и ацетальдегид при гидролизе. Окисление третичных и вторичных аминоспиртов [149—150, 152, 154—166] приводит ко вторичным или первичным аминоспиртам и карбонильным соединениям соответственно. В случае триэтиламина, диэтаноламина и N-этилдиэтаноламина среди продуктов содержится формальдегид, т. е. имеет место окислительная фрагментация. Кинетика рассматриваемых реакций обычно сложна; наблюдаются дробные порядки реакций, ускорение расходования окислителя продук-

тами реакции, зависимость скорости окисления от присутствия ингибиторов радикально-цепных процессов. Скорость не связана простыми соотношениями с основностью аминов; добавки KOH иначе и сложнее влияют на нее, чем в случае аминов первой группы. Эти данные объясняны участием в реакции радикалов, что согласуется с тем фактом, что некоторые из реакций этого типа вызывают радикальную полимеризацию.

Механизм окисления аминов второй группы остается неясным. Предлагаемые схемы [150, 153, 154, 156, 158, 159], по нашему мнению, недостаточно обоснованы и малоубедительны. Они не объясняют или плохо объясняют зависимость скорости реакций от концентрации щелочи, их порядки и др., и не касаются деталей механизма.

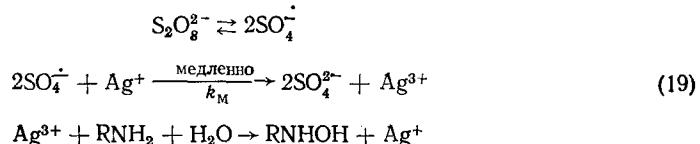
Окисление аминов персульфатом калия катализируется ионами металлов переменной валентности. Эти реакции с аминами и аминоспиртами были изучены в работах [167—173]. Каталитическое действие ионов металлов уменьшается в ряду  $\text{Co}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Ag}^+$  [170, 172]. В большинстве случаев скорость окисления падает с ростом основности аминов [167, 172], что авторы цитированных работ объяснили уменьшением активности ионов металлов в результате увеличения прочности их комплексов с аминами. Предложен механизм реакций, включающий образование комплекса из амина, ионов  $\text{Ag}^+$  и персульфата, в котором ион металла служит переносчиком электрона от амина к персульфату [170, 172]. Продукты реакций в рассмотренных работах не установлены.

Взаимодействие персульфата с первичными аминами в присутствии ионов  $\text{Ag}^+$  имеет препаративное значение [174]. Амины типа  $\text{RCH}_2\text{NH}_2$  превращаются в альдимины  $\text{RCH}=\text{NCH}_2\text{R}$ , амины типа  $\text{RR}'\text{CHNH}_2$  — в кетоны, а  $\text{R}_3\text{CNH}_2$  не окисляются.

В отличие от данных работы [174] в работе [175] в качестве продуктов рассматриваемой реакции выделены производные гидроксиламина и оксимы. Скорость реакции при избытке амина ( $\text{Am}$ ) пропорциональна концентрациям персульфата и  $\text{Ag}^+$ , порядок по амину падает с ростом концентрации  $\text{Ag}^+$ , без катализатора порядок по амину первый. Нейтральные соли замедляют реакцию. Эти данные объясняны тем, что одновременно идут некатализированная и катализированная реакции. В медленной стадии последней реагируют ионы противоположного знака. Суммарная скорость процесса выражается уравнением:

$$\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = k_1 [\text{Am}] [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] + k_2 [\text{Ag}^+] [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$$

При высокой концентрации  $\text{Ag}^+$  величина  $k_1[\text{Am}]$  делается намного меньшей, чем  $k_2[\text{Ag}^+]$ , и порядок по амину становится нулевым. Величина  $k_2$  тем больше, чем менее стойки комплексы аминов с  $\text{Ag}^+$ . Катализируемая реакция идет по схеме:

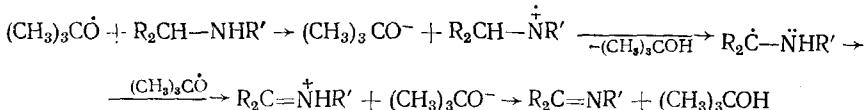
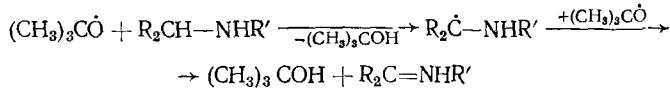


в соответствии с которой  $w = k_M[\text{SO}_4^{2-}]^2[\text{Ag}^+]$ . Если учесть, что  $[\text{SO}_4^{2-}]^2 = K[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$  (где  $K$  — константа равновесия реакции  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$ ), то  $w = k_M K [\text{Ag}^+] [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$  и  $k_2 = k_M K$ . Заметим, что и в схеме (19) не детализирована последняя стадия и что аналогичная схема объясняет образование альдиминов.

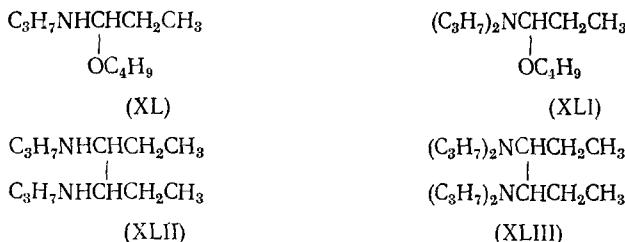
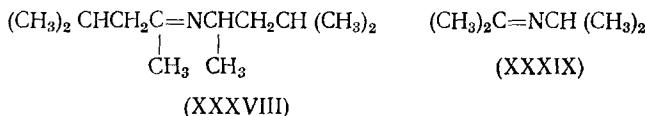
Вторичные амины типа  $(\text{RCH}_2)_2\text{NH}$  реагируют с персульфатом и ионами  $\text{Ag}^+$  с образованием альдегидов, а типа  $(\text{RR}'\text{CH})_2\text{NH}$  — кетонов. Одновременно получаются и первичные амины.  $\alpha$ -Аминокислоты дают альдегиды,  $\text{N}$ -метилпиперидин и  $\text{N}$ -метилпиридин не окисляются. Эти реакции идут сложнее, чем окисление первичных аминов [176].

В противоречии с приведенными данными, в работе [177] найдено, что дизопропиламин и аминоспирт  $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CHONHCH}_3)_2$  окисляются в производные гидроксиламина; механизм этих реакций не установлен.

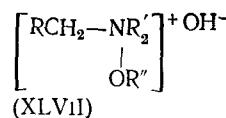
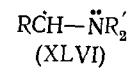
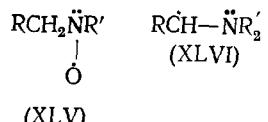
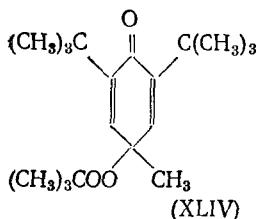
Из реакций диалкилперекисей изучено лишь взаимодействие ди-*трет*-бутилперекиси с три-*n*-бутиламином, дизопропиламином и 4-метил-2-пентиламином [178, 179]. Почти количественно образуется *трет*-бутиловый спирт и соединения со связями  $-\text{C}=\text{N}-$ . Скорость реакций определяется стадией разложения перекиси на радикалы, дегидрирующие амин. Предложены два варианта механизма:



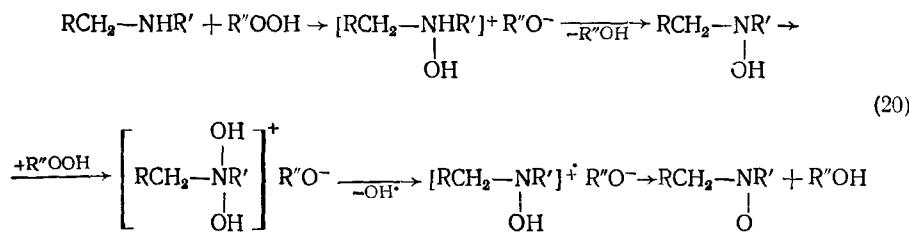
Взаимодействие гидроперекисей с аминами изучено более широко. В работе [180] показано, что эти реакции приводят с хорошими выходами к спиртам, отвечающим перекисям. Их механизм изучен в работе [179] на примере реакций гидроперекиси *трет*-бутила с избытком 4-метил-2-пентиламина, дизопропиламина, три-*n*-пропиламина и 2,4,4-три-метил-2-пентиламина. Все эти амины образуют с перекисью комплексы за счет водородных связей; среди продуктов обнаружен *трет*-бутанол. Последний из упомянутых аминов, не содержащий водорода в  $\alpha$ -положении к аминогруппе, реагирует при более высокой температуре, чем другие амины и дает 2,4,4- trimethyl-2-nitropentan и продукты термического разложения гидроперекиси. Механизм превращения неизвестен. Первые три амина превращаются соответственно в кетимин (XXXVIII), аммиак и воду; в ацетон, изопропиламин, воду, кетимин (XXXIX); в дипропиламин (XXXVIII), пропионовый альдегид и продукт его альдольной конденсации. Из три-*n*-пропиламина, вероятно, получаются еще соединения (XL)–(XLIII):



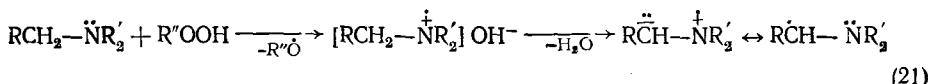
Поэтому можно думать, что первые три амина дают продукты деалкилирования и карбонильные соединения, которые могут превращаться в имины, реагируя с исходным или с образовавшимся при реакции амином. Продукты (XL)–(XLIII), вероятно, возникают из промежуточно образующихся радикалов. Участие радикалов подтверждается замедлением превращений ингибиторами радикально-цепных процессов, например ионолом. Образование радикалов  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}\dot{\cdot}$  доказывается выделением соединения (XLIV) — продукта их взаимодействия с радикалами, отвечающими ионолу.



Совокупность полученных данных автор [179] объясняет радикально-цепным механизмом. В стадии инициирования возникают радикалы (XLV) или (XLVI). Образование радикалов (XLV) при окислении третичных и вторичных аминов *трет*-бутилгидроперекисью доказано методом ЭПР [181]. Механизм их образования неясен в случае третичных аминов, а при реакции со вторичными и первичными аминами согласуется со схемой:

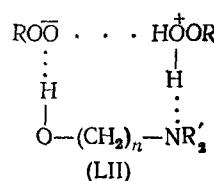
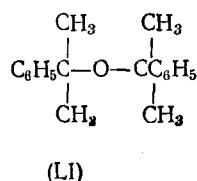
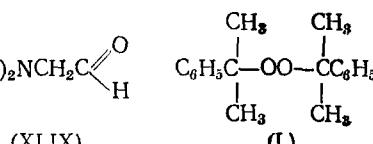
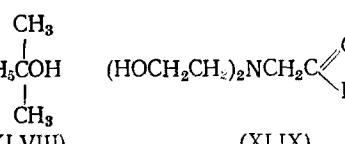
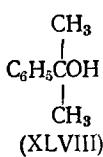


Радикалы (XLVI) получаются по схеме:



возможно с промежуточным участием четвертичной аммониевой соли (XLVII). Схемы продолжения и обрыва цепей, предложенные в работе [179], хорошо объясняют механизм образования всех продуктов реакций.

В работах [182—185] изучено взаимодействие аминов с гидроперекисью кумила в воде. С триэтаноламином идут две параллельные реакции. Скорость одной из них пропорциональна концентрациям амина и гидроперекиси. Скорость второй реакции пропорциональна квадрату концентрации гидроперекиси и зависит от диэлектрической постоянной и от присутствия нейтральных солей. Продукты превращений — спирт (XLVIII), альдегид (XLIX), перекись (L), кислород и, возможно, эфир (LI) — как полагают, получаются при распаде комплексов амина с гидроперекисью или ее димером. Последний комплекс образуется лишь в случае аминоспиртов, что объяснено строением (LII).

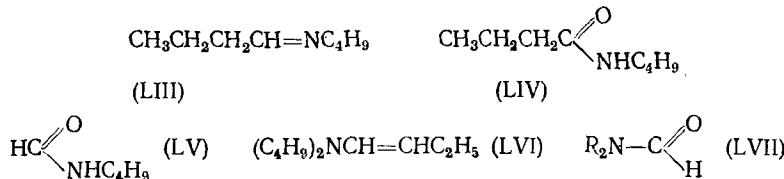


Механизм распада комплексов неизвестен.

Соединения металлов катализируют окисление аминов гидроперекисями. Третичные амины и аминоспирты с хорошими выходами превращаются в N-окиси, пиперидин — в пиперидон-2, первичные амины — оксими. Особенно активны соединения ванадия, молибдена, титана,

вольфрама. Механизм превращений не установлен [186]. Изучена кинетика реакций триэтиламина и морфолина с гидроперекисью кумила при катализе ионами металлов [187].

Окисление аминов перекисью водорода исследовано слабо. О его кинетике и механизме имеются лишь отрывочные сведения. Так, показано [188], что в ацетонитриле промежуточным продуктом окисления *n*-бутиламина является альдимин (LIII), превращаемый перекисью в амины (LIV) и (LV).



Кроме того, образуются соответствующие гидроксиламин и оксим. Реакция с ди-*n*-бутиламином ведет к дибутилгидроксиламину, альдимину (LIII) и продуктам его окисления. Три-*n*-бутиламин дает окись амина и енамин (LVI), гидролизующийся в дибутиламин и масляный альдегид. Установлено [189], что гидроксиламины, образующиеся при окислении вторичных аминов действием водного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ , всегда содержат примесь соответствующих N-формилдиалкиламинов (LVII); предложен механизм их образования. Кинетика окисления триэтиламина перекисью водорода исследована в работе [190].

Закономерности катализированного окисления аминов перекисью водорода в присутствии  $\text{NaWO}_4$  или  $\text{NaMoO}_4$  изучены в работах [191, 192]. Скорость реакции пропорциональна концентрациям амина и катализатора, уменьшается при переходе от третичных ко вторичным аминам и по мере роста разветвленности углеводородных остатков у азота. Полагают, что первичными продуктами являются окиси или гидраты окисей аминов. В случае аммиака, первичных и вторичных аминов они изомеризуются в гидроксиламины, которые и были идентифицированы. Из других продуктов обнаружены оксимы и в некоторых случаях карбонильные соединения. Образование окисей из третичных аминов и N,N-диалкилгидроксиламинов из вторичных аминов при действии перекиси водорода в присутствии  $\text{NaWO}_4$  установлено и в работе [193]. Трет-Бутиламин превращается в нитросоединение, а амины, в которых с  $\text{NH}_2$ -группой связан первичный или вторичный атом углерода — альдооксимы или кетоксими (продукты изомеризации нитрозосоединений). Полагают, что рассмотренные реакции представляют собой электрофильное замещение у атома азота.

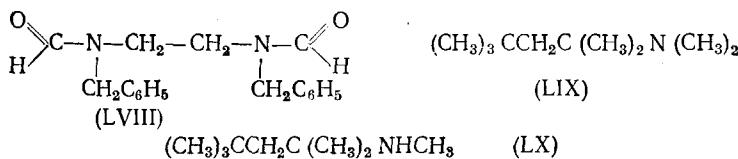
Следует отметить, что несмотря на неполноту приведенных данных, можно предполагать, что в рассматриваемых реакциях участвуют радикалы. Возможно, что радикальные процессы идут параллельно с электрофильным замещением. На это указывает образование иминов, енаминов и карбонильных соединений, обычно получающихся в процессах радикального окисления аминов. Не исключено, что радикальные процессы окисления перекисью водорода начинаются с реакций типов (20) и (21).

## 10. Другие реакции окисления

Окисление три-*n*-алкиламинов с остатками  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  — суспензией гидратированной двуокиси марганца  $\text{HOMnO}_x$  в циклогексане [194, 195] приводит к образованию диалкилформамидов. Гидролиз реакционной смеси дает еще диалкиламины. Предполагается, что поверхность « $\text{HOMnO}_x$ » генерирует радикалы  $\text{HO}$ , которые окисляют адсорбированные амины в карбиноламины. Последние, как при реакциях аминов с озоном, гидролизуются в диалкиламины или дегидратируются в енамины, при окислении дающие диалкилформамиды.

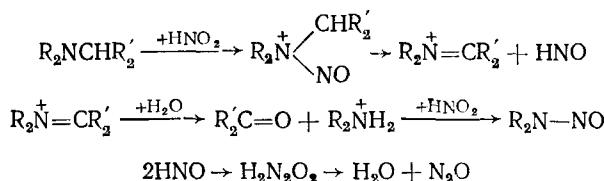
Образование карбиноламинов и их превращения объясняют природу продуктов реакций различных третичных аминов с « $\text{HOMnO}_x$ ». Так, из

N,N-диметил- и N,N-диэтилбензиламинов и трибензиламина получается бензальдегид. 1,4-Дибензилпиперазин дает соединение (LVIII). N,N-Диметил- и N,N-диэтилциклогексиламины превращаются в циклогексанон, а последний амин — еще и в ацтальдегид. Триэтилендиамин и 1,2-дипиперидиноэтан превращаются соответственно в 1,4-диформилипиперазин и 1-формилпиперидин. Амин (LIX) превращается в (LX) [195, 196].



Азотистая кислота в водной уксусной кислоте реагирует с третичными аминами по схеме:  $R_2NCHR'_3 + HNO_2 \rightarrow R_2N-NO + R'_3C=O$

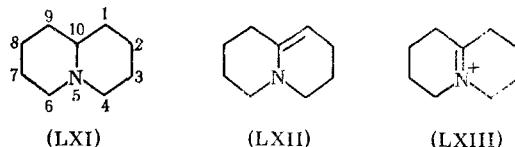
Среди продуктов содержится закись азота. Введение заместителей в *мета*- или *пара*-положения одного из колец трибензиламина влияет на направление процесса: доли незамещенного бензальдегида и замещенного нитрозамина описываются уравнением Гаммета с небольшим отрицательным  $\rho$ . Скорость реакции падает при уменьшении основности аминов. Хинуклидин в реакцию не вступает. Заместители в одном из  $\alpha$ -положений трибензиламина или бензилдиэтиламина приводят к преимущественному образованию бензальдегида или ацетальдегида, независимо от природы заместителей. Амин  $C_6H_5CD_2N(CH_2C_6H_5)_2$  превращается в дейтерированный и недейтерированный бензальдегид в отношении 1:8 ( $k_H/k_D = 3,78$ ). Приведенные данные объяснены гетеролитическим механизмом [197, 198]:



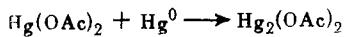
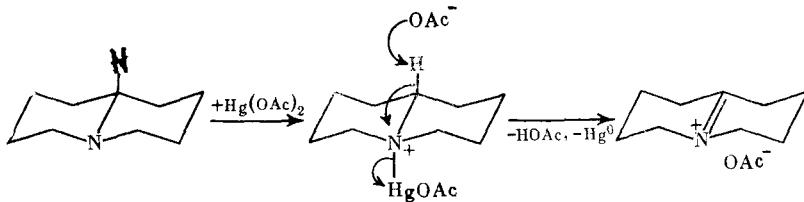
Предполагается, что отщепление HNO происходит внутримолекулярно, в реакции с циклическим переходным состоянием. Схема с промежуточным образованием аминиевых катион-радикалов и окиси азота в качестве одного из продуктов реакции [199] не объясняет образования окиси азота, а схема нуклеофильного деалкилирования [200] не отвечает данным об изотопном эффекте. Не исключен механизм, в котором  $\text{NO}^+$  отщепляет гидрид-ион от  $\alpha$ -атома углерода амина [198].

При окислении триэтиламина комплексами Fe (III) с производными фенантролина или октацианидным комплексом Mo (V) [80] происходит перенос электрона от амина к окислителю с образованием аминиевых катион-радикалов.

Окисление циклических третичных аминов ацетатом двухвалентной ртути изучено в работах [92, 201—205]. Реакции приводят к образованию енаминов. Например, из хинолизидина (LXI) образуется енамин (LXII), превращающийся в соль



окисление, по-видимому, протекает по гетероциклическому механизму (LXIII):



Хинолизидин-10-д окисляется в 2,3 раза медленней, следовательно, скорость лимитируется распадом, а не образованием изображенного на схеме комплекса. Связь С—Н отщепляемого водорода должна быть расположена в транс-положении к связи N—Hg. Не исключен и одноделоктронный механизм реакции.

Изложенные выше данные показывают, что большая часть рассмотренных реакций идет по радикальному или радикально-цепному механизму. Однако лишь в немногих случаях получены прямые доказательства участия радикалов и установлена их решающая роль в образовании главных продуктов реакций. К доказательствам такого рода мы относим обнаружение химической поляризации ядер в продуктах; наблюдение спектров ЭПР или оптических спектров радикалов или катион-радикалов, участвующих в образовании продуктов; наблюдение хемилюминесценции реакционной смеси и инициирование реакционной смесью полимеризационных процессов; наличие индукционного периода, зависящего от присутствия ингибиторов или инициаторов радикально-цепных реакций. Такие доказательства получены в случаях реакций окисления аминов под действием диазониевых и иодониевых солей  $\text{ClO}_2$  хиноидных, перекисных соединений и др., но и в этих случаях нет уверенности в том, что главные продукты реакций получаются только по радикальной схеме.

В других случаях обоснования радикального механизма носят косвенный характер. Они были получены из рассмотрения кинетических данных (в частности характера зависимостей скорости окисления от заместителей в субстрате и окислителе), природы образующихся продуктов и др. Совокупность таких косвенных доказательств служит серьезным аргументом в пользу предлагаемых механизмов, но не может служить их однозначным подтверждением.

Рассмотренные радикальные схемы можно классифицировать по способу возникновения и природе радикалов, образующихся в ключевых стадиях. В большинстве реакций ключевая роль отводится аминиевым катион-радикалам, но прямые доказательства их участия в превращениях имеются лишь в редких случаях. Эти радикалы могут получаться при переносе электрона от аминов к окислителям. Если перенос обратим и лимитирует скорость окисления, то скорость реакций заданного амина с серией окислителей коррелирует с их окислительными потенциалами  $E^\circ$ , а скорость окисления различных аминов коррелирует со значениями  $E^\circ$  и суммой  $\sigma$  констант заместителей при азоте амина или же со значениями  $E^\circ$  и потенциалами фотоионизации аминов [82]. Подчинение этим корреляциям может служить критерием обратимого переноса электрона от амина к окислителю в медленной стадии реакции. (Другие его признаки неоднократно обсуждались выше.)

Еще один способ образования аминиевых катион-радикалов состоит в распаде промежуточного соединения или комплекса амина с окислителем. Выбор между этим путем и переносом электрона важен для понимания механизма; однако часто такой выбор делается на основании косвенных данных ввиду отсутствия подробных сведений о кинетике реакций. Лишь в относительно редких случаях (см. стр. 124) четко показано, что прямого переноса электрона не происходит в медленной стадии превращений.

В некоторых реакциях (см., например, стр. 129, 134) предполагают

первичное образование  $\alpha$ -аминорадикалов или конкурентное образование этих радикалов и аминиевых катион-радикалов. Скорость таких реакций выпадает из упомянутых корреляций. Однако следует отметить, что участие в реакциях  $\alpha$ -аминорадикалов, которое можно рассматривать как вероятное, исходя из совокупности опытных данных, не имеет прямых доказательств. К прямым доказательствам не может быть отнесено наблюдение первичного изотопного эффекта дейтерия, так как он может возникать при переносе в медленной стадии протонов или гидрид-ионов.

Образование азотокислых радикалов установлено при взаимодействии аминов с гидроперекисью трет-бутила. Их ключевую роль естественно предположить в радикальных реакциях гидроперекисей и, возможно, перекиси водорода с аминами, особенно в тех случаях, когда образуются соединения со связями азот — кислород.

Нерадикальные (молекулярные и ионные) схемы окисления аминов, как видно из приведенных выше данных, менее детализированы и хуже обоснованы, чем радикальные. Это, в частности, относится к схемам, где предполагается перемещение гидрид-иона. Отметим, что в последние годы появились сомнения в том, что перенос гидрид-иона представляет собой элементарный акт, а не последовательное перемещение электрона и атома водорода или двух электронов и протона (см. [24, 37]).

Подчеркнем важность результатов, полученных при изучении механизма окисления аминов с помощью ХПЯ. Этот метод не только позволяет однозначно решать вопрос об участии радикалов в образовании продуктов реакций, но и дает возможность получать информацию о тонких деталях механизма, в частности идентифицировать те радикальные пары, радикалы которых переходят в продукты (см. стр. 123, 129).

В заключение отметим, что несмотря на большие успехи в изучении отдельных реакций окисления аминов, рассматриваемая область остается недостаточно исследованной.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Cohen S. G., Parola A., Porsans G. H., Jr. Chem. Rev., 1973, v. 73, № 2, p. 141.
2. Электрохимия органических соединений. М.: Мир, 1976, с. 361, с. 544.
3. Походенко В. Д., Белодед А. А., Кошечко В. Г. Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов. Киев: Наукова думка, 1977, с. 7.
4. Chow G. L., Daren W. L., Nelsen S. F., Rosenblatt D. H. Chem. Rev., 1978, v. 78, № 3, p. 243.
5. Wood D. E., Lloyd R. V. J. Chem. Phys., 1970, p. 3932.
6. Henbest H. B., Straiford M. J. W. J. Chem. Soc., 1964, p. 711.
7. Робертс Д., Касерио М. Основы органической химии, т. 1. М.: Мир, 1968, с. 469.
8. Птицына О. А., Лятиев Г. Г., Реутов О. А. ДАН СССР, 1964, т. 157, № 2, с. 364.
9. Птицына О. А., Реутов О. А., Лятиев Г. Г. Ж. орг. химии, 1969, т. 5, с. 401.
10. Лятиев Г. Г., Птицына О. А., Реутов О. А. Там же, 1969, т. 5, с. 411.
11. Птицына О. А., Лятиев Г. Г., Реутов О. А. Там же, 1969, т. 5, с. 416.
12. Птицына О. А., Лятиев Г. Г., Реутов О. А. Там же, 1970, т. 6, с. 1353.
13. Птицына О. А., Лятиев Г. Г., Реутов О. А. Изв. АН СССР, сер. хим. 1964, с. 584; 1968, с. 2125.
14. Beringer F. M., Brierley A., Drexler M., Gindler E. M., Lumpkin C. C. J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 2708.
15. Jataoka T., Nagakura S. Bull. Chem. Soc. Japan. 1971, v. 44, p. 1780.
16. Бучаченко А. Л. Химическая поляризация электронов и ядер. М.: Наука, 1974, с. 48.
17. Левит А. Ф., Калибабчук Н. Н., Грагеров И. П. ДАН СССР, 1971, т. 199, с. 1325.
18. Билевич К. А., Бубнов Н. Н., Иоффе Н. Т., Калинкин М. И., Охлобыстин О. Ю., Петровский В. П. Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, № 8, с. 1814.
19. Скрунц Л. К., Киприанова Л. А., Левит А. Ф. Ж. орг. химии, 1977, т. 13, с. 581.
20. Скрунц Л. К., Геллер Б. А., Киприанова Л. А., Левит А. Ф., Грагеров И. П. Там же, 1978, т. 14, с. 1569.
21. Скрунц Л. К., Левит А. Ф., Киприанова Л. А., Грагеров И. П. Там же, 1980, т. 16, с. 604.
22. Tsubotura H., Jagishita, Toi H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, v. 46, p. 3051.
23. Скрунц Л. К., Киприанова Л. А., Левит А. Ф., Грагеров И. П. Ж. орг. химии, 1979, т. 15, с. 1645.
24. Белецкая И. П., Рыков С. В., Вольева В. Б., Бучаченко А. Л., Кессених А. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, с. 684.
25. Meerwein H., Allendörfer H., Beekmann P., Kunert F., Morschel H., Pawellek F., Wunderlich K. Angew. Chem., 1958, B. 70, S. 211.
26. Meerwein H., Wunderlich K., Zenner K. F. Ibid., 1962, B. 74, S. 807.
27. Horner L., Stöhr H. Chem. Ber., 1953, B. 86, S. 1065.

20. Киселаг У., Мерц Л., Фройденберг Б., Оргенрот Г. И., Тан С. С., Варнер Р. Ж. Chem. Soc. Spec. Publ., 1970, № 24, p. 51.  
 29. Билевич К. А., Бубнов Н. Н., Медведев Б. Я., Охлобыстин О. Ю., Эрмансон Л. В. ДАН СССР, 1970, т. 193, с. 583.  
 30. Медведев Б. Я., Полякова Л. А., Билевич К. А., Бубнов Н. Н., Охлобыстин О. Ю. Теор. эксперим. химия, 1972, т. 8, с. 256; 1973, т. 9, с. 838.  
 31. Виблоу Н. Н., Medvedew B. Ya., Polyakova L. A., Bilevich K. A., Okhlobystin O. Yu. Org. Magnet. Res., 1973, v. 5, p. 437.  
 32. Левит А. Ф., Стерлева Т. Г., Киприанова Л. А., Граегор И. П. Теор. эксперим. химия, 1974, т. 10, с. 487.  
 33. Граегор И. П., Левит А. Ф., Киприанова Л. А., Бучаченко А. Л., Стерлева Т. Г. Укр. хим. ж., 1975, т. 41, с. 570.  
 34. Уоллинг У. Свободные радикалы в растворе. М.: ИЛ, 1960, с. 391.  
 35. Buckley D., Dunstan S., Henbest H. B. J. Chem. Soc., 1957, p. 4880, 4891.  
 36. Buckley D., Henbest H. B. Chem. a. Ind., 1956, № 40, p. 1096.  
 37. Ballister M. B., Riera-Figueras J., Costaner J., Rodriguez-Siurana A. Tetrahedron Letters, 1971, № 23, p. 2079.  
 38. Shah S. B., Murthy A. S. N. J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 322.  
 39. Yamaoka T., Nagakura S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, p. 1780.  
 40. Yamaoka T., Nagakura S. Ibid., 1971, v. 44, p. 2971.  
 41. Походенко В. Д., Карабабчук Н. Н. Теор. эксперим. химия, 1970, т. 6, с. 124.  
 42. Володькин А. А., Расулова Д. Х., Ершов В. В., Прокофьев А. И., Соловьевников С. П., Бубнов Н. Н., Кукас С. Г. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, с. 1212.  
 43. Володькин А. А., Расулова Д. Х., Ершов В. В. Там же, 1971, с. 2801.  
 44. Походенко В. Д. Феноксильные радикалы. Киев: Наукова думка, 1969, с. 153.  
 45. Никифоров Г. А., Плеханова Л. Г., Ефременко А. А., Победимский Д. Г., Ершов В. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, с. 146.  
 46. Розанцев Э. Г., Шолле В. Д. Органическая химия свободных радикалов. М.: Химия, 1979, с. 27.  
 47. Маркарян Ш. А., Плеханова Л. Г., Никифоров Г. А., Рыков С. В., Ершов В. В., Буниченко А. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2620.  
 48. Никифоров Г. А., Першин А. Д., Конде Н. и др. Там же, 1977, с. 771.  
 49. Rosenblatt D. H., Hayes A. J., Harrison B. L., Streaty R. A., Moore K. A. J. Org. Chem., 1963, v. 28, p. 2790.  
 50. Hull L. A., Davis G. T., Rosenblatt D. H., Williams H. K. R., Weiglein R. C. J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 1163.  
 51. Rosenblatt D. H., Hull L. A., Luca D. C., Davis C. T., Weglein R. C., Williams H. K. R. Ibid., 1967, v. 89, p. 1158.  
 52. Hull L. A. J. Phys. Chem., 1969, v. 73, p. 2142.  
 53. Kudessa V. P. Cience e cult., 1972, w. 24, № 1, p. 80; РЖХим., 1972, 20Б872.  
 54. Dennis W. H., Hull L. A., Rosenblatt D. H. J. Org. Chem., 1967, v. 32, p. 3783.  
 55. Hull L. A., Giordano W. P., Rosenblatt D. H., Davis G. T., Mann C. K., Mulliken S. B. J. Phys. Chem., 1969, v. 73, p. 2147.  
 56. Davis G. T., Demek M. M., Rosenblatt D. H. J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 3321.  
 57. Ellis A. J., Soper T. G. J. Chem. Soc., 1954, p. 1750.  
 58. Deno N. S., Fruit R. E. J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 3502.  
 59. Lee D. G., Srinivasan R. Canad. J. Chem., 1973, v. 51, p. 2546.  
 60. Böhme H., Krause W. Angew. Chem., 1951, B. 63, S. 531.  
 61. Horner L., Podschus G. Ibid., 1951, B. 63, S. 531.  
 62. Crane C. W., Forrest J., Stephenson O., Waters W. A. J. Chem. Soc., 1946, p. 827.  
 63. Smith L. J. R., Sadd J. S. J. Chem. Soc. Perkin Trans II, 1976, p. 741.  
 64. Dunstan S., Henbest H. B. J. Chem. Soc., 1957, p. 4905.  
 65. Filler R. Chem. Rev., 1963, v. 63, p. 21.  
 66. Dauben H. J., McCoy L. L. J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 4863.  
 67. Chandra M., Lal S., Bansal O. P. J. Indian Chem. Soc., 1977, v. 54, p. 1040; РЖХим., 1978, 20Б1215.  
 68. Chandra M., Bansal O. P. J. Inopr. N. U. cl. Chem. 1978, v. 40, p. 1185.  
 69. Stewart R. In: Oxidation in Organic Chemistry. New York — London: Acad. Press, 1965, p. 60.  
 70. Shechter H., Rawalay S. S. J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 1706.  
 71. Wei M. M., Stewart R. Ibid., 1966, v. 88, p. 1974.  
 72. Shechter H., Rawalay S. S., Tubis M. Ibid., 1964, v. 86, p. 1701.  
 73. Rosenblatt D. H., Davis G. T., Hull L. A., Forberg G. D. J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 1649.  
 74. Senent S., Mata F., dela Peña M. A. Rev. Roum. Chim., 1978, v. 23, p. 1367; РЖХим., 1979, 1Б1166.  
 75. Fleury P., Courtios J., Grandchamp M. Bull. soc. chim. France, 1949, p. 88.  
 76. Maros L., Molar-Perl J., Schulek E. Acta Chim. Hung., 1962, v. 30, N 2, p. 119.  
 77. Dahlgren G., Hodson J. M. J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 416.  
 78. Dahlgren G., Rand E. M. Ibid., 1967, v. 71, p. 1955.  
 79. Chudoba J., Zeis K. Sb. VSCHT Praze, 1974, F 19, p. 159.  
 80. Audeh C. A., Smith J. R. L. J. Chem. Soc., 1970, B, p. 1280.  
 81. Audeh C. A., Smith J. R. L. Ibid., 1971, B, p. 1741.  
 82. Hull L. A., Davis G. T., Rosenblatt D. H. J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 6247.  
 83. Audeh C. A., Smith J. R. L. J. Chem. Soc., 1971, B, p. 1745.  
 84. Smith J. R. L., Mead L. A. V. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1973, p. 206.

85. Smith J. R. L., Mead L. A. V. *Ibid.*, 1976, p. 1172.
86. Sulka K. S., Bansal O. P. *Metals and Miner. Rev.*, 1975, v. 14, № 3, p. 4.
87. Sulka K. S., Bansal O. P. *Chem. Era*, 1975, v. 11, № 3, p. 4.
88. Masoud M. S., Salem T. M., Ashwamy F. M. *Rev. roum. chim.*, 1978, v. 23, p. 1367; РЖХим., 1979, 15Б1053.
89. Mihailovic M. L., Stojiljkovic A., Andrejevic V. A. *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 461.
90. Stojiljkovic A., Andrejevic V. A., Mihailovic M. L. *Tetrahedron*, 1967, v. 23, p. 721.
91. Leonard N. J., Rebentrost M. A. J. *Am. Chem. Soc.*, 1945, v. 67, p. 49.
92. Leonard N. J., Morrow D. F. *Ibid.*, 1958, v. 80, p. 371.
93. Bacon R. G. R., Hanna W. J. *W. J. Chem. Soc.*, 1965, p. 4962.
94. Weingarten H., Wager J. S. *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 3267.
95. Weingarten H., Wager J. S. *J. Org. Chem.*, 1970, v. 35, p. 1750.
96. Cullis C. F., Waddington D. J. *V Int. Symp. on Combustion*. New York, 1955, p. 545.
97. Cullis C. F., Waddington D. J. *Proc. Roy. Soc.*, 1958, v. 244, № 1236, p. 110.
98. Ковтун Г. А., Александров А. Л. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1973, с. 2208.
99. Ковтун Г. А., Александров А. Л., Денисов Е. Т. *Там же*, 1973, с. 2611.
100. Ковтун Г. А., Александров А. Л., Денисов Е. Т. В сб.: *Каталитические реакции в жидкой фазе*, ч. 3. Алма-Ата, 1974, с. 583.
101. Ковтун Г. А., Голубев В. А., Александров А. Л. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1974, с. 793.
102. Ковтун Г. А., Александров А. Л. *Там же*, 1974, с. 1274.
103. Ковтун Г. А., Казанцев А. В., Александров А. Л. *Там же*, 1974, с. 2635.
104. Плисс Е. М., Александров А. Л. *Там же*, 1978, с. 214.
105. Ковтун Г. А., Пономарев Г. В., Александров А. Л. *Там же*, 1977, с. 320.
106. Ковтун Г. А., Александров А. Л. *Там же*, 1977, с. 38.
107. Александров А. Л. *Нефтехимия*, 1978, т. 18, с. 553.
108. Саматов У. Я., Александров А. Л. *Изв. АН СССР, сер. хим.* 1978, с. 2254.
109. Плисс Е. М., Александров А. Л., Михлин В. С. *Там же*, 1978, с. 2259.
110. Malhotra S. K., Hostinek J. J., Lundin A. F. *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, v. 90, p. 6565.
111. Tang R., Diamond S. E., Neary N., Mares F. *Chem. Commun.*, 1978, p. 562.
112. Horner L., Schaefer H., Ludwig W. *Chem. Ber.*, 1958, B. 91, S. 75.
113. Bailey P. S. *Chem. Rev.*, 1958, v. 58, p. 925.
114. Henbest H. B., Stratford M. J. W. *Chem. a. Ind.*, 1961, p. 1170.
115. Bachman G. B., Straw K. G. *J. Org. Chem.*, 1968, v. 33, p. 313.
116. Buckley D., Dunstan S., Henbest H. B. *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 4901.
117. Walling C., Inductor N. J. *Am. Chem. Soc.*, 1958, v. 80, p. 5814.
118. Imoto M., Takemoto K. *J. Polymer Sci.*, 1956, v. 19, p. 579.
119. Geiger W. B. *J. Org. Chem.*, 1958, v. 23, p. 298.
120. Маргаритова М. Ф., Мусабекова И. Ю. *Высокомол. соед.*, 1961, т. 3, с. 530.
121. Маргаритова М. Ф., Русакова К. А. *Там же*, 1969, т. 11, с. 2741.
122. Бейлерян Н. М., Мелик-Оганджанян Л. Г., Чалтыръян О. А. Уч. зап. Ереванск. ун-та, естеств. науки, 1971, № 2 (117), с. 141.
123. Чалтыръян О. А., Бейлерян Н. М., Чалтыръян Р. О. Тезисы док. IX Респ. научно-техн. конф. аспирантов, Ереван, 1972, с. 117.
124. Чалтыръян О. А., Акопян С. А., Бейлерян Н. М., Саруханян Э. Р. Уч. зап. Ереванск. ун-та, естеств. науки, 1972, № 2 (120), с. 40.
125. Акопян С. А., Бейлерян Н. М., Чалтыръян О. А. *Там же*, 1972, № 3 (121), с. 39.
126. Акопян С. А., Бейлерян Н. М., Саруханян Э. Р., Чалтыръян О. А. Теория и практика жидкофазного окисления. М.: Наука, 1974, с. 252.
127. Мелик-Оганджанян Л. Г., Бейлерян Н. М., Чалтыръян О. А. Кинетика и катализ, 1974, т. 15, с. 569.
128. Чалтыръян О. А., Акопян С. А., Бейлерян Н. М., Чалтыръян Р. О. *ДАН АрмССР*, 1972, т. 54, № 3, с. 161.
129. Horner L., Junkermann H. *Ann.*, 1955, B. 591, S. 53.
130. Уоллинг У. Свободные радикалы в растворе. М.: ИЛ, 1960, с. 465.
131. Чалтыръян Р. О., Бейлерян Н. М. *Арм. хим. ж.*, 1973, т. 26, с. 531.
132. Согомонян Б. М., Чалтыръян О. А. Химия перекисных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 270.
133. Чалтыръян О. А., Бейлерян Н. М., Согомонян Б. М., Саруханян Э. Р. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. М.: Химия, 1969, с. 272.
134. Согомонян Б. М., Бейлерян Н. М., Луледжян Е. М. *Арм. хим. ж.*, 1976, т. 29, с. 566.
135. Horner L., Kirmse W. *Ann.*, 1955, B. 597, S. 48.
136. Чалтыръян О. А., *ДАН АрмССР*, 1952, т. 15, № 2, с. 41.
137. Чалтыръян О. А., Атанасян Е. Н., Саркисян А. А. *Там же*, 1952, т. 15, № 1, с. 23.
138. Чалтыръян О. А., Атанасян Е. Н., Гайбакян Д. М. *Там же*, 1956, т. 22, № 1, с. 13.
139. Чалтыръян О. А., Атанасян Е. Н., Саркисян А. А., Мармарян Г. А., Гайбакян Д. С. Ж. физ. химии, 1958, т. 32, с. 2601.
140. Мелик-Оганджанян Л. Г., Чалтыръян О. А., Бейлерян Н. М. Уч. зап. Ереванск. ун-та, естеств. науки, 1971, № 3 (118), с. 122.
141. Чалтыръян Р. О., Бейлерян Н. М. *Арм. хим. ж.*, 1973, т. 23, с. 625.
142. Huisgen R., Bayerlein F. *Ann.*, 1960, B. 630, S. 138.
143. Henbest H. B., Slade P. J. *Chem. Soc.*, 1960, p. 1558.
144. Бейлерян Н. М., Чалтыръян О. А., Карапетян Ф. О. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. М.: Химия, 1969, с. 265.
145. Бейлерян Н. М., Карапетян Ф. О., Чалтыръян О. А. Уч. зап. Ереванск. ун-та, естеств. науки, 1971, № 2 (117), с. 55.

146. Саруханян Э. Р., Бейлерян Н. М. Арм. хим. ж., 1977, т. 30, с. 629.
147. Hoffman R. V. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 6702.
148. Hoffman R. V., Cadenek R., Poelker D. J. Tetrahedron Letters, 1978, p. 203.
149. Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А., ДАН АрмССР, 1960, т. 31, № 3, с. 147.
150. Чалтыкян О. А., Бейлерян Н. М. Химия перекисных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 260.
151. Бейлерян Н. М. Тр. Ереванск. ун-та, 1957, т. 60, с. 143.
152. Чалтыкян О. А., Бейлерян Н. М. ДАН АрмССР, 1960, т. 30, № 4, с. 225.
153. Чалтыкян О. А., Бейлерян Н. М. Изв. АН АрмССР, хим. науки, 1960, т. 13, с. 315.
154. Акопян Р. М., и др. Арм. хим. ж., 1972, т. 25, с. 644.
155. Акопян Р. М., Чалтыкян О. А., Бейлерян Н. М. Там же, 1971, т. 24, с. 370.
156. Бейлерян Н. М. Там же, 1972, т. 25, с. 649.
157. Чалтыкян О. А., Бейлерян Н. М. Изв. АН Арм. ССР, хим. науки, 1961, т. 14, с. 7.
158. Чалтыкян О. А., Бейлерян Н. М., и др. ДАН АрмССР, 1964, т. 39, № 1, с. 35.
159. Бейлерян Н. М., и др. Там же, 1967, т. 45, № 5, с. 210.
160. Акопян Р. М., Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А. Арм. хим. ж., 1972, т. 25, с. 463.
161. Бейлерян Н. М., Акопян Р. М., Чалтыкян О. А. Там же, 1972, т. 25, с. 575.
162. Акопян Р. М., Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А., Оганян И. М. Уч. зап. Ереванск. ун-та, естеств. науки, 1973, № 2 (123), с. 127.
163. Чалтыкян О. А., Бейлерян Н. М. ДАН АрмССР, 1960, т. 31, № 2, с. 73.
164. Акопян Р. М., Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А., Акопян Г. Д. Уч. зап. Ереванск. ун-та, естеств. науки, 1973, № 2 (123), с. 45.
165. Бейлерян Н. М., Меликсетян Р. П. и др. ДАН АрмССР, 1972, т. 54, № 4, с. 224.
166. Меликсетян Р. П., Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А. Теория и практика жидкофазного окисления. М.: Наука, с. 288.
167. Чалтыкян О. А., и др. ДАН АрмССР, 1960, т. 21, № 5, с. 275.
168. Бейлерян Н. М., Меликсетян З. З. Уч. зап. Ереванск. ун-та, естеств. науки, 1974, № 3 (127), с. 130.
169. Чалтыкян О. А., Бейлерян Н. М. Изв. АН АрмССР, хим. науки, 1961, т. 14, № 3, с. 209.
170. Чалтыкян О. А., Бейлерян Н. М. Там же, 1961, т. 14, № 3, с. 197.
171. Чалтыкян О. А., Бейлерян Н. М., Чобакян М. С., Саруханян Э. Р. Там же, 1961, т. 14, № 4, с. 293.
172. Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А. Химия перекисных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 265.
173. Гукасян Т. Т., Мхитарян Р. П., Бейлерян Н. М. Арм. хим. ж., 1978, т. 31, с. 897.
174. Bacon R. G. K., Stewart D. J. Chem. Soc., 1966, C, p. 1384.
175. Babu J. S., Joshi K. V., Bhattacharya A. K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, v. 49, p. 1820.
176. Bacon R. G. R., Hanna W. J. W., Stewart D. J. Chem. Soc., 1966, p. 1388.
177. Babu J. S. и др. Z. Phys. Chem. (Leipzig), 1977, B, 258, S. 615.
178. Raley J. H., Rust F. F., Waughan W. E. J. Am. Chem. Soc., 1948, v. 70, p. 1336.
179. DeLa Mare H. E. J. Org. Chem., 1960, v. 25, p. 2114.
180. Capp C. W., Hawkins E. G. E. J. Chem. Soc., 1953, p. 4106.
181. Coppinger G. M., Swalen J. D. J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 4900.
182. Чалтыкян О. А., Бейлерян Н. М., Григорян С. К. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. М.: Химия, 1969, с. 171.
183. Бейлерян Н. М., Григорян С. К., Чалтыкян О. А. Изв. АН АрмССР, хим. науки, 1964, т. 17, с. 604.
184. Григорян С. К. Уч. зап. Ереванск. ун-та, естеств. науки, 1975, № 3 (130), с. 58.
185. Григорян С. К. Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 2, с. 87.
186. Толстиков Г. А., Юрьев В. П., Джемилев У. М. Успехи химии, 1975, т. 44, с. 645.
187. Григорян С. К., Бейлерян Н. М. Арм. хим. ж., 1977, т. 30, с. 634.
188. Schaefer F. C., Zimmermann W. D. J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 2165.
189. Sayigh A. A. R., Ulrich H. J. Chem. Soc., 1963, p. 3144.
190. Pašek J., Jarkovski L., Kondelik P. Sb. VSCHT Praze, 1972, С 17, p. 63.
191. Лебедев О. Л., Казарновский С. Н. Ж. общ. химии, 1960, т. 30, с. 1631.
192. Лебедев О. Л., Казарновский С. Н. Там же, 1960, т. 30, с. 3105.
193. Burckard P., Fleary J. P., Weiss F. Bull. soc. chim. France, 1965, p. 2730.
194. Horner L., Kirmse W. Ann., 1955, B, 597, S. 66.
195. Henbest H. B., Stratford M. G. W. J. Chem. Soc., 1966, C, p. 995.
196. Curragh E. F., Henbest H. B., Thomas A. Ibid., 1960, p. 3559.
197. Smith P. A. S., Pars H. G. J. Org. Chem., 1959, v. 24, p. 1325.
198. Smith P. A. S., Loepky R. N. J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 1147.
199. Glazer J., Hughes E. и др. J. Chem. Soc., 1950, p. 2671.
200. Wegler R., Frank W. Ber., 1936, B, 69, S. 2071; 1937, B, 70, S. 1279.
201. Leonard N. J. и др. J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 439.
202. Leonard N. J., Thomas P. D., Gash V. W. Ibid., 1955, v. 77, p. 1552.
203. Leonard N. J., и др. J. Org. Chem., 1956, v. 21, p. 344.
204. Leonard N. J., Hauck F. P. Jr. J. Am. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 5279.
205. Leonard N. J., Sauers R. S. Ibid., 1957, v. 79, p. 6210.

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского АН УССР, Киев