

УДК 547.541

НЕКОТОРЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ СВОБОДНЫХ АЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ И АЛКИЛ-КАТИОНОВ В РАСТВОРАХ

Реутов О. А.

Изложены результаты исследования перегруппировок, проведенных автором с сотрудниками за последние 20 лет. Найдена перегруппировка η -пропильного свободного радикала в растворах за счет 1,3-водородного сдвига, изучены ее особенности (с применением ^{14}C , дейтерия и трития). Изучена реакция образования ртутьорганических соединений из ртутных солей карбоновых кислот и перекисей, предложен ее механизм. Найдены новые скелетные перегруппировки при термическом распаде циклоалкильных перекисей в бензоле и бромоформе. Методом двойного ЯМР ^{13}C показано, что в ходе некоторых реакций образуются частицы, проявляющие промежуточные свойства между свободными радикалами и карбкатионами. Рассмотрен механизм термолиза перекисей.

Изучены скелетные перегруппировки и гидридные сдвиги при дезаминировании и сольволизе в алициклическом ряду. Обнаружен ряд перегруппировок с 1,2-миграцией галогена, в частности легко протекающая изомеризация ацилоксибромпропанов в органических растворителях.

Библиография — 103 ссылки.

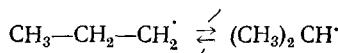
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Изомеризация η -пропильного радикала	462
II. Реакции ртутных солей циклоалканкарбоновых кислот с перекисями	464
III. Термическое разложение перекисей ацилов	466
IV. О механизме термолиза перекисей ацилов алициклического ряда	468
V. Изомеризация карбкатионов в реакциях дезаминирования	472
VI. Гидридные переходы в реакциях дезаминирования алициклических аминов	473
VII. Изомеризация карбкатионов в реакциях сольволиза	477
VIII. Перегруппировки с 1,2-миграцией атома галогена	480
IX. Изомеризация ацилоксибромпропанов	481

I. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ η -ПРОПИЛЬНОГО РАДИКАЛА

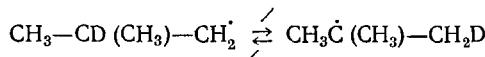
Четверть века назад сведения о возможности изомеризации свободных алкильных радикалов в мягких условиях в жидкой фазе за счет водородных сдвигов носили противоречивый характер. Так, в работе Воеводского и Мардалейшили [1] было высказано предположение, что свободные радикалы в газовой фазе — η -пропил, первичный изобутил и циклогексил, образующиеся из соответствующих олефинов и атомарного водорода в присутствии дейтерия, претерпевают изомеризацию (1,3-водородный сдвиг) при комнатной температуре. Такое предположение позволило объяснить высокую (до 50%) степень дейтерирования продуктов рекомбинации радикалов.

С другой стороны, Карап и сотр. [2] показали, что при разложении ацильных перекисей в CCl_4 не имеет места изомеризация с изменением скелета:

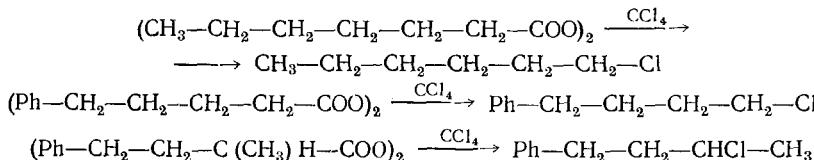


Из перекиси бутирила образуется только η -пропилхлорид, а из перекиси изобутирила — только изопропилхлорид.

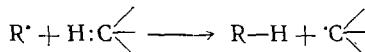
Авторы работы [3] исследовали возможность изомеризации алкильных радикалов при жидкофазном фотохлорировании. Применяя меченный дейтерием изобутан, они показали, что первичный изобутильный радикал не изомеризуется в третичный:



В [4–7] исследованы такие модельные реакции, в которых 1,3-водородный сдвиг в первоначально образующихся свободных радикалах должен быть термодинамически выгодным, т. е. должен приводить к образованию более устойчивых радикалов. Однако α -гексильный, а также δ - и γ -фенилалкильный радикалы не изомеризовались. Во всех случаях образовывались только неизомеризованные хлориды:

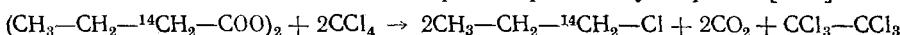


Однако нам представляется крайне маловероятным, чтобы свободные алкильные радикалы, если они образуются как кинетически независимые частицы, например при распаде перекисей ацилов в растворах, были бы вовсе не способны к изомеризации. Хорошо известно, что свободные радикалы в растворах способны отрывать атом водорода от молекулы растворителя:



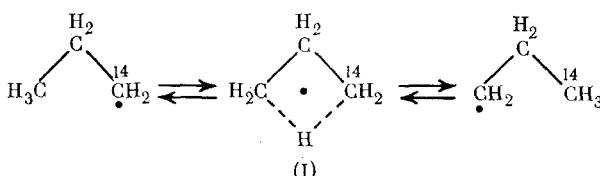
Нет никаких оснований предполагать, что при наличии подходящих стерических условий они не могут отрывать водород от своей группы C—H с соответствующим сдвигом свободной валентности. Степень изомеризации радикала будет зависеть от соотношения скоростей изомеризации и замещения. Следует ожидать, что при умеренных температурах она может быть низкой и обнаруживаться лишь высокочувствительными методами исследования.

Нами было изучено разложение перекиси α -бутирила, меченной в α -положении ^{14}C , в кипящем четыреххлористом углероде [8, 9]:

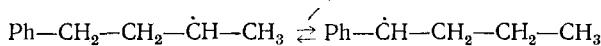


Анализ распределения радиоактивной метки в хлористом пропиле показал, что наряду с нормальным продуктом ($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}^{14}\text{CH}_2\text{—Cl}$) образуется заметное количество ($4.0 \pm 0.5\%$) хлористого пропила содержащего метку в 3-положении ($^{14}\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Cl}$).

Наиболее вероятно, что изомеризация протекает в одну стадию через четырехзвенное циклическое переходное состояние (I):



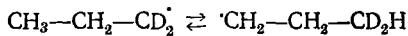
В свете результатов исследования изомеризации α -пропильного радикала в растворе было бы интересно обсудить причину отсутствия изомеризации в опытах [4–6] даже тогда, когда 1,3-водородный сдвиг мог бы привести к термодинамически более устойчивому радикалу типа бензильного:



Автор настоящего обзора не видит пока никаких других причин, кроме более высокой симметрии циклического переходного состояния в случае α -пропильного радикала, что, возможно, благоприятствует 1,3-изомеризации.

Уже незначительное снижение степени симметрии в переходном состоянии (I) заметно уменьшает степень 1,3-изомеризации. Так, замещение двух атомов водорода даже на дейтерий (разложение перекиси

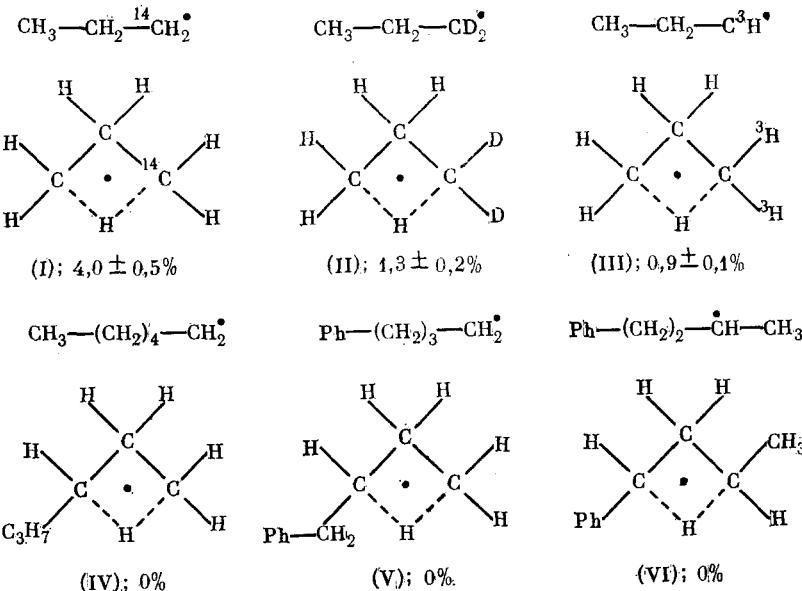
α -D₂-бутирила в четыреххлористом углероде) снижает степень изомеризации с $4,0 \pm 0,5\%$ до $1,3 \pm 0,1\%$ [10]:



Если вместо дейтерия взять тритий, то степень изомеризации понижается до $0,9 \pm 0,1\%$ [11].

Предполагаемые переходные состояния для β -изомеризации трех свободных радикалов ((I)–(III)), исследованных нами, и трех радикалов ((IV)–(VI)), исследованных авторами работ [4, 5], представлены на схеме 1.

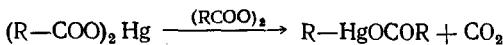
Схема 1



Так как свободный радикал, образующийся в растворе, может претерпевать два конкурирующих рода превращений — отрывать какой-либо атом от молекулы растворителя или изомеризоваться, то, естественно, чем быстрее будет протекать первый процесс, тем меньше будет степень изомеризации радикала. Известно, что легкость отрыва свободным радикалом атомов H, Cl и Br от молекулы растворителя возрастает в ряду Cl < H < Br. Можно было предположить, что при замене CCl₄ бромоформом степень изомеризации уменьшится. Это предположение нашло подтверждение при изучении распада перекиси α -D₂-бутирила в бромоформе. В хлороформе радикал CH₃—CH₂—CD₂• изомеризовался на $1,3 \pm 0,1\%$, а в бромоформе только на $0,7 \pm 0,1\%$ [12].

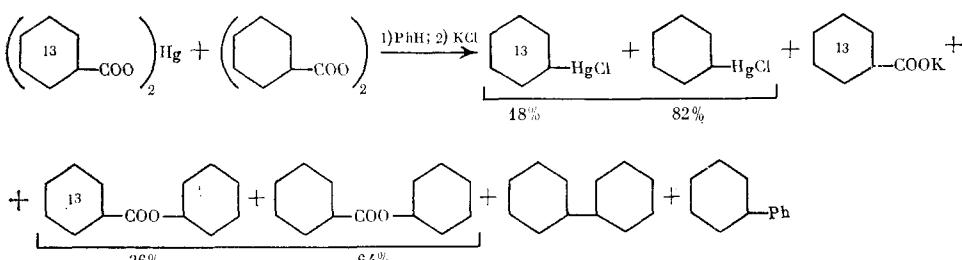
II. РЕАКЦИИ РТУТНЫХ СОЛЕЙ ЦИКЛОАЛКАНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ПЕРЕКИСЯМИ

Давно известна реакция ртутных солей карбоновых кислот с перекисями, приводящая к образованию ртутьорганических соединений [13].



Считалось, что перекись играет в этой реакции роль катализатора. В действительности механизм реакции оказался более сложным [14–16]. При исследовании реакции циклогексаноата ртути, меченного ¹³C в кольце, с перекисью циклогексаноила было установлено [14], что источником основных продуктов является перекись (схема 2).

Схема 2



Так как полученные результаты были неожиданными, мы изучили дополнительно [15] взаимодействия циклопентаноата ртути с перекисью циклогексаноила (реакция (1)) и циклогексаноата ртути с перекисью циклопентаноила (реакция (2)); обе реакции проводились в бензole при 80° в условиях, описанных в работе [14]. Полученные ртутьорганические соединения переводили в соответствующие бромиды реакцией с бромом в ледяной уксусной кислоте; состав продуктов реакции устанавливали методом ГЖХ. Данные анализа образующихся в изученных реакциях продуктов приведены на схеме 3 и в табл. 1.

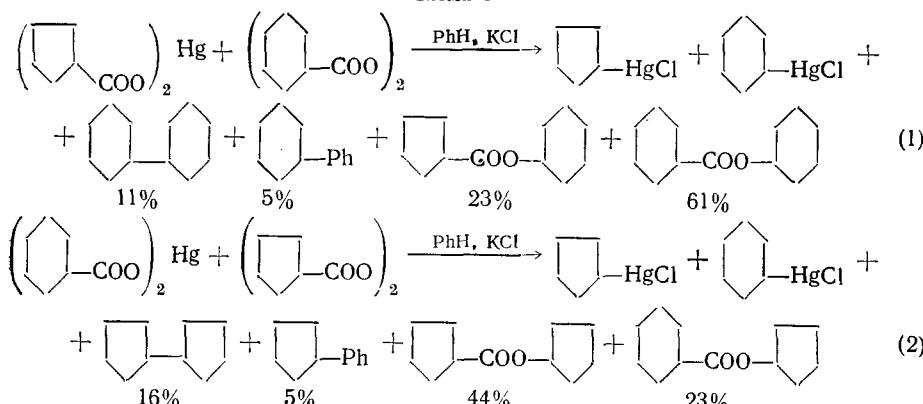
ТАБЛИЦА 1

Состав реакций (1) и (2), %
(Фракция бромидов)*

Реакция		
(1)	95	5
(2)	73	27

* В смеси бромидов в обеих реакциях обнаружен бромбензол.

Схема 3

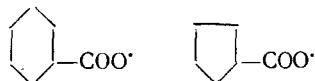


Как следует из схем 2 и 3, углеводороды — бициклоалкилы и фенилциклоалканы образуются только из радикалов соответствующих перекисей: бициклогексил и фенилциклогексан в реакции (1), бициклопентил и фенилцикlopентан в реакции (2). Исследование смеси сложных эфиров показало, что в каждой реакции образуются по два сложных эфира, спиртовая часть которых соответствует радикалу взятой перекиси, а кислотная — радикалу перекиси или ртутной соли.

Как видно из табл. 1, в реакции (1) в смеси ртутьорганических соединений преобладает циклогексилмеркурхлорид, что соответствует результатам, полученным с циклогексаноатом- ^{13}C ртути [14]. Однако в реакции (2), где по аналогии следовало бы ожидать образования преимущественно циклопентилмеркурхлорида, также преобладает циклогексилмеркурхлорид.

Рассматривая результаты, полученные в [14], можно предположить, что в исследуемой системе (ртутная соль — перекись) протекают две реакции: термическое разложение перекиси, ведущее к углеводородам и сложному эфиру, и реакция перекиси с ртутной солью. Последняя, вероятно, начинается с атаки радикала перекиси по атому ртути, а

далее направление реакции определяется легкостью разложения образующихся карбоксилатных радикалов:



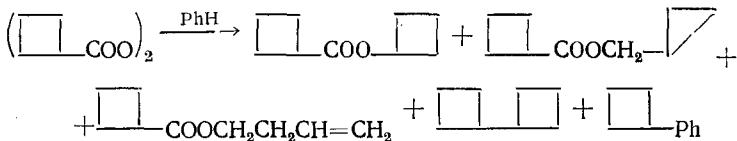
Согласно данным работ [16, 17], перекись циклогексаноила разлагается быстрее перекиси циклопентаноила. Этим и можно объяснить преимущественное образование циклогексилмеркурхлорида в обеих реакциях. Поскольку в реакционной смеси имеется избыток циклоалкильных радикалов из перекиси, то образующиеся карбоксилатные радикалы рекомбинируют с ними, давая два сложных эфира.

Отсутствие в продуктах обеих реакций углеводородов, содержащих радикал из ртутной соли, а также сложных эфиров, которые содержат в спиртовой части радикал ртутной соли, позволяет предположить, что декарбоксилирование карбоксилатных радикалов происходит в комплексе ртутной соли с перекисью и сопровождается синхронной атакой образующихся циклоалкильных радикалов на атом ртути.

III. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРЕКИСЕЙ АЦИЛОВ

При исследовании реакции циклобутаноата ртути с перекисью циклобутаноила в кипящем бензоле было установлено [18] образование наряду с другими продуктами сложных эфиров, спиртовая часть молекул которых в значительной степени перегруппирована за счет сужения или раскрытия цикла.

Затем в работе [19] было изучено термическое разложение чистой перекиси циклобутаноила в кипящем бензоле. Состав продуктов реакции определяли методом ГЖХ. Анализ эфиров проводили путем хроматографирования реакционной смеси и повторного хроматографирования спиртов, полученных в результате щелочного гидролиза эфирной фракции. В результате установлено образование (помимо циклобутилового эфира циклобутанкарбоновой кислоты) перегруппированных эфиров: циклопропилметилового и 3-бутенилового эфира циклобутанкарбоновой кислоты (соотношение продуктов 47 : 48 : 5). Углеводороды низкокипящей фракции, образующиеся в реакции, не исследовались; установлено образование бициклобутила и фенилциклобутана:

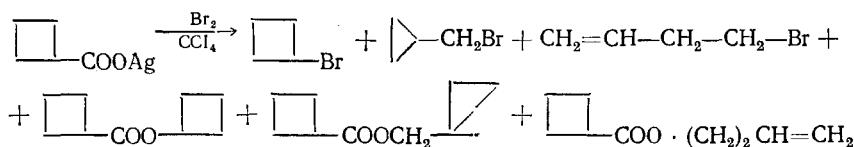


Интересные результаты получены при изучении термического разложения перекиси циклобутаноила в бромоформе [20].

Как известно, в литературе распространено мнение о том, что отсутствие перегруппировки является свидетельством свободнорадикального механизма и, напротив, наличие перегруппированных продуктов говорит о карбкатионном механизме. Так, в работах [21, 22], посвященных вопросам галодекарбоксилирования кислот под действием $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ и LiCl , предлагается свободнорадикальный механизм, главным образом, на основании отсутствия продуктов перегруппировки. В случае каталитического разложения перекисей Си-комплексами [23] ответственным за образование перегруппированных продуктов считают карбкатион, образующийся при одноэлектронном окислении свободных радикалов.

Нами, однако, было показано [24], что в реакции серебряной соли циклобутанкарбоновой кислоты с бромом (реакция Бородина–Хундисдера) помимо циклобутилбромида и перегруппированных эфиров циклобутанкарбоновой кислоты (как это было известно из литературных дан-

ных [25]) образуются перегруппированные бромиды: циклопропилкарбенил- и аллилкарбенилбромид:



Можно было надеяться, что аналогичная перегруппировка будет наблюдаться и при термическом разложении перекиси циклобутаноила. Действительно, при разложении этой перекиси в бромоформе при 140° выделены циклобутилбромид и перегруппированные бромиды: циклопропилкарбенил- и аллилкарбенилбромид в соотношении в среднем 85 : 5 : 10, а также смесь эфиров — циклобутиловый, циклопропилметиловый и 3-бутиловый эфиры циклобутанкарбоновой кислоты в соотношении 65 : 30 : 5. Таким образом, обнаружена перегруппировка, свободнорадикальный характер которой довольно вероятен [20].

Изучался также вопрос о возможности образования перегруппированных эфиров при термическом разложении циклоалкилацетильных перекисей. По данным [26, 27], при разложении перекисей ацилов циклоалифатического ряда (от C₃ до C₆) в CCl₄ продукты расширения цикла не образуются. Такие продукты не обнаружены и в продуктах реакции циклобутилметилиодида с перекисью бензоила или ди(*трет*-бутил)перекисью, а также реакции циклобутилметилхлорида с (Ph)₃SnH [28]. В первой реакции выделены продукты, образующиеся при раскрытии цикла (показано образование 5-иодпентена).

Перегруппированные эфиры обнаружены нами [29] при термическом разложении перекисей циклобутил- и циклопентилацетила в бензоле при 80°. Состав основных продуктов реакции (сложных эфиров и высококипящих углеводородов) устанавливали методом ГЖХ; углеводороды низкокипящей фракции не исследовались. Установлено образование 1,2-дициклобутил- и 1,2-дициклопентилэтана, бензилциклобутана и бензилцикlopентана. Анализ сложных эфиров проводили путем хроматографирования спиртов, полученных в результате щелочного гидролиза эфирной фракции; состав эфиров приведен в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

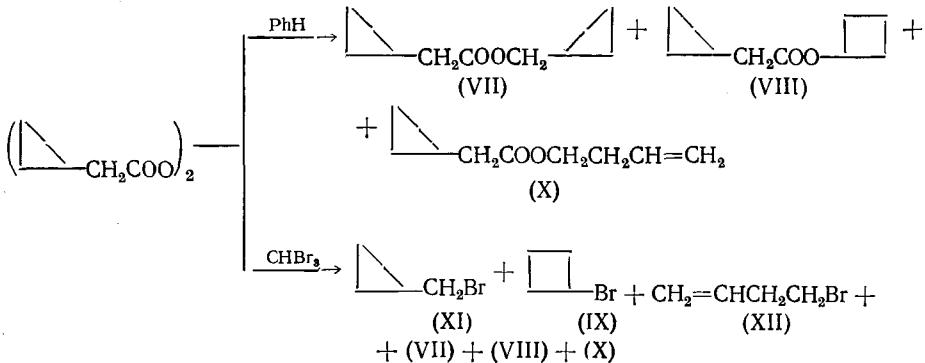
Исходная перекись	Состав эфирной фракции	
	(CH ₂) _n CHCH ₂ COOCH ₂ · ·CH(CH ₂) _n	(CH ₂) _n CHCH ₂ · ·COOCH(CH ₂) _{n+1}
n=3	70	30
n=4	80	20

Как видно из данных табл. 2, при термолизе перекисей циклобутилацетила и циклопентилацетила помимо сложных эфиров обычного строения образуются эфиры, спиртовая часть молекулы у которых перегруппирована в результате расширения цикла, причем тенденция к расширению цикла ярче выражена в случае перекиси циклобутилацетила.

При изучении термического разложения перекиси циклопропилацетила [26, 30] в продуктах реакции найден только циклопропилметиловый эфир циклопропилуксусной кислоты (VII). При разложении этой перекиси в гексахлорацетоне обнаружены помимо эфира (VII) циклопропилметилхлорид и продукт гомоаллильной перегруппировки циклопропилметильного радикала — 3-бутилхлорид [31].

Нами [32] при изучении термического разложения перекиси циклопропилацетила в CHBr₃ и в бензоле при 65—70° впервые обнаружено образование продуктов перегруппировки с расширением цикла — циклобу-

тилового эфира циклопропилуксусной кислоты (VIII) и циклобутилбромида (IX). В CHBr_3 помимо (VIII) и (X) образуются циклопропиловый (VII) и 3-бутениловый (X) эфиры циклопропилуксусной кислоты, циклопропилметилбромид (XI) и 3-бутенилбромид (XII); в бензоле образуется смесь эфиров (VII)–(VIII). Бромиды (IX), (XI) и (XII) получаются в соотношении 7 : 84 : 9, эфиры (VII), (VIII), (X) — в соотношении 80 : 19 : 1 (в CHBr_3) и 70 : 13 : 17 (в бензоле):



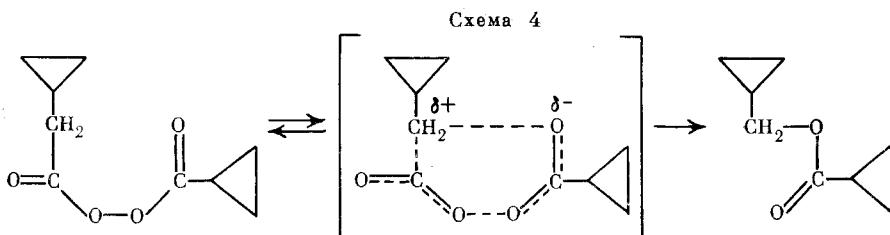
Состав и строение образующихся продуктов установлены методами ГЖХ и ПМР.

IV. О МЕХАНИЗМЕ ТЕРМОЛИЗА ПЕРЕКИСЕЙ АЦИЛОВ АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО РЯДА

Из анализа литературных данных видно, что термический распад перекисей ацилов — сложный процесс; продукты, возможно, образуются как по радикальному, так и по нерадикальному (ионному или молекулярному) механизмам. Относительная доля каждого из этих путей зависит от структуры перекиси и от условий ее разложения.

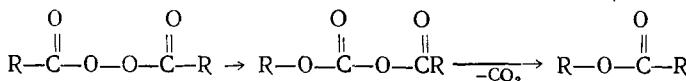
Если радикальный путь образования углеводородов и галогенпроизводных при распаде перекисей ацилов в настоящее время не вызывает сомнений, то механизм образования сложных эфиров в большинстве случаев однозначно выбран быть не может. Использование различными исследователями метода меченых атомов (^{18}O) [30, 33], оптически активных перекисей [34], исследование влияния растворителей [35] и полярных добавок [36] на разложение перекисей, изучение кинетики термолиза [26], как правило, не дают оснований для вывода об истинном механизме образования сложных эфиров.

Авторы работы [26], изучая кинетику разложения циклоалифатических перекисей в CCl_4 , на основании обнаруженной аномально большой скорости разложения перекиси циклопропилацетила сделали вывод о циклическом механизме образования соответствующего сложного эфира (схема 4).



В работе [30] авторы, исследуя разложение в CCl_4 этой же перекиси, меченной ^{18}O по карбонилу, нашли полное распределение метки по обоим атомам кислорода в сложном эфире и сделали вывод о радикальном пути его образования. Некоторые авторы [37, 38] считают, что

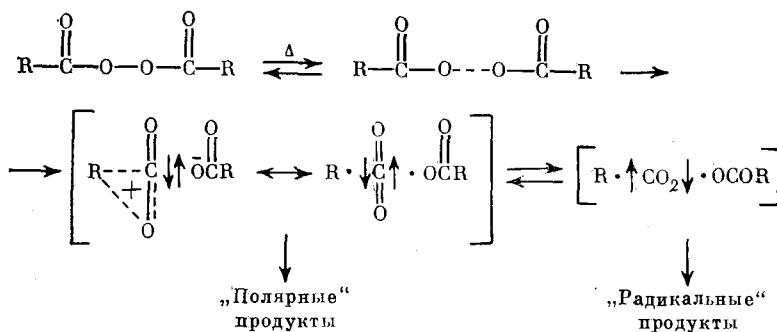
сложные эфиры являются продуктами распада первоначально образующихся карбонатов



В ряде работ предлагается ионный механизм разложения некоторых перекисей в полярных растворителях: $\text{RCOO}^- + \text{OOCR}$ (см., например, [35]).

Иной подход к объяснению механизма термолиза перекисей ацилов предложен Уоллингом [32]. Согласно механизму Уоллинга (схема 5), при разложении перекисей ацилов не протекают конкурентные гетеролитические и гомолитические реакции, а образование «полярных» и «радикальных» продуктов происходит из единой промежуточно образующейся ион-радикальной пары

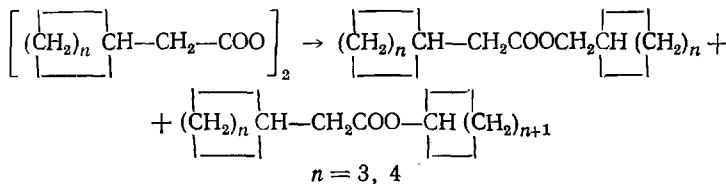
Схема 5



Эта схема, однако, не дает возможности объективно решить, каким путем образуются в этих реакциях те или иные продукты. Так, Уоллинг считает сложные эфиры «полярными» продуктами, тогда как другие авторы [40], используя схему Уоллинга, относят их к «радикальным» продуктам.

В настоящее время только метод химической поляризации ядер (ХПЯ) позволяет с уверенностью судить о механизме разложения перекисей ацилов. Наличие поляризации сложных эфиров является прямым доказательством радикального пути их образования при разложении перекисей ацетила, бензоила, циклопропаноила и т. д. [41]. В других случаях вопрос о механизме образования сложных эфиров может быть решен лишь предположительно.

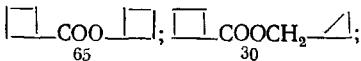
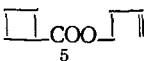
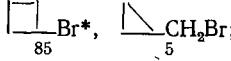
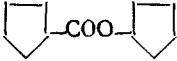
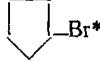
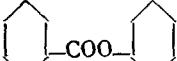
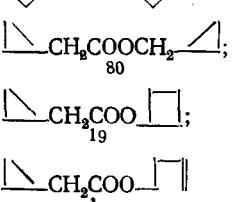
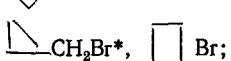
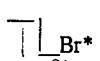
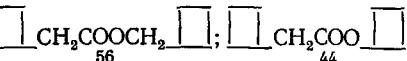
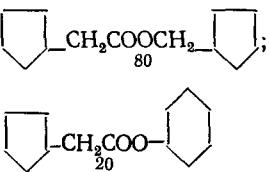
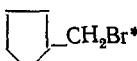
При исследовании термического разложения перекисей ацилов алициклического ряда было показано образование перегруппированных сложных эфиров [42]. Так, при разложении перекисей циклобутил- и циклопентиллацетила в бензоле помимо эфиров нормального строения (циклобутилметилового эфира циклобутилуксусной кислоты и соответственно циклопентилметилового эфира циклопентилуксусной кислоты) образуются перегруппированные за счет расширения цикла продукты — соответственно циклопентиловый эфир циклобутилуксусной кислоты и циклогексиловый эфир циклопентилуксусной кислоты:



При исследовании термического разложения перекиси циклобутаноила в бензоле и бромоформе также обнаружено образование перегруппированных за счет сужения и раскрытия цикла продуктов — как сложных эфиров, так и бромидов [19].

ТАБЛИЦА 3

Продукты термолиза перекисей ацилов алициклического ряда в CHBr_3

Перекись	Продукты реакции, отн. %	
	Сложные эфиры	бромопроизводные
(XIII)	 	 
(XIV)		
(XV)		
(XVI)		 
(XVII)		
(XVIII)		

* Поляризованные продукты.

Авторы [43] исследовали ХПЯ в процессе термического распада первичных и вторичных перекисей: циклобутаноила (XIII), циклопентаноила (XI), циклогексаноила (XV), циклопропил- (XVI), циклобутил- (XVII) и циклопентилиацетила (XVIII) в C_6H_6 и $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CHBr}_3$. По данным автора работы [44], который исследовал ХПЯ продуктов разложения перекисей (XIII) — (XVIII) в гексахлорацетоне поляризованы циклоолефины и циклоалкилхлориды, а образующиеся сложные эфиры не поляризованы; при разложении перекисей (XIII) и (XVI) он не обнаружил перегруппированных продуктов.

Авторов работы [43] интересовала в первую очередь возможность обнаружения химической поляризации ядер в перегруппированных продуктах. Термолиз перекисей проводили при 60 — 75° в термостатируемом резонаторе спектрометра ЯМР. Применялись 10%-ные растворы перекисей в бензоле и те же растворы с добавкой 10% CHBr_3 . В табл. 3 приведены основные продукты реакций разложения перекисей в бромоформе (в бензоле образуются те же смеси эфиров). Полученные нами [43] результаты исследования ХПЯ в реакциях распада перекисей (XIII) — (XV) в основном совпадают с данными [44]: поляризованы только циклоолефины и соответствующие бромиды нормального строения. Обнаруженные нами перегруппированные бромиды и сложные эфиры, которые образовались при термолизе перекиси (XIII), не поляризованы.

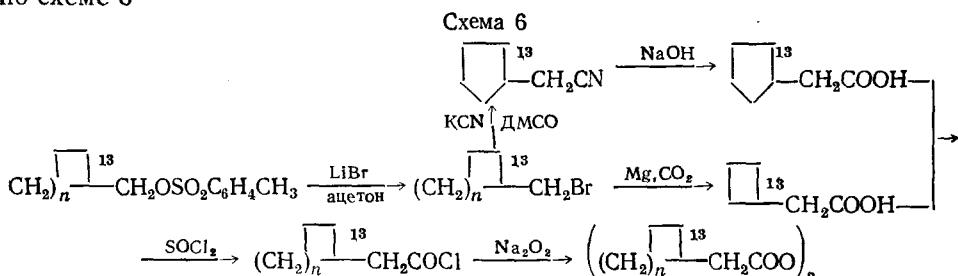
Термолиз перекисей (XVI) и (XVII) характеризуется образованием поляризованных непредельных углеводородов (бутена и пентена) и поляризованных бромидов. Характер поляризации углеводородов соответствует возникновению поляризации в радикале до раскрытия цикла. При термолизе перекиси (XVIII) непредельный углеводород — гексен не об-

разуется, что находится в согласии с большей термодинамической стабильностью пятичленного цикла. В случае перекиси (XVI) при разложении в $C_6H_6 + CHBr_3$ поляризован 4-бромбутил — продукт перегруппировки циклопропилметилбромида, а образующиеся сложные эфиры не поляризованы.

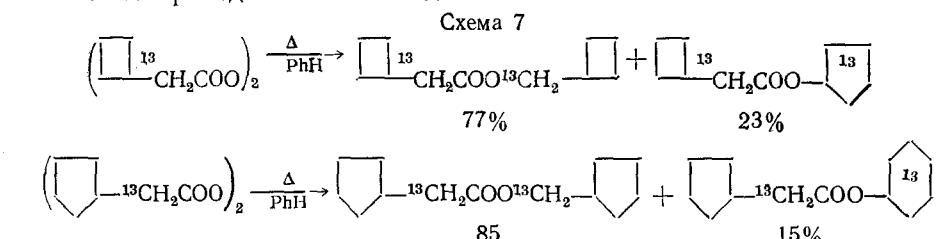
На основании полученных нами результатов и литературных данных можно сделать вывод, что ХПЯ сложных эфиров обнаруживается только в тех случаях, когда при разложении перекиси образуются сравнительно долгоживущие радикалы. В остальных случаях отсутствие поляризации эфиров может быть объяснено тем, что эфиры образуются по нерадикальному (полярному) механизму; либо распад перекиси происходит по радикальному пути, но в образующихся парах радикалов $[RCOO\cdot R]$ не создается заметной поляризации в связи с очень коротким (менее 10^{-10} с) временем существования первичной клетки.

Отсутствие прямых доказательств свободнорадикального пути образования сложных эфиров (перегруппированных и неперегруппированных) побудило нас проверить возможность образования последних по гетеролитическому механизму [45]. Известно, что скелетные перегруппировки карбкатионов алициклического ряда, образующихся в реакциях нуклеофильного замещения (дезаминирование, сольволиз, превращение спиртов в алкилгалогениды и др.), приводящие к расширению цикла, всегда сопровождаются миграцией гидрид-ионов по циклу [46—48]. Если в исследованных нами реакциях разложения перекисей образуются аналогичные карбкатионы, то можно ожидать изомеризацию за счет миграции гидрид-ионов в расширенном цикле сложного эфира. Использование перекисей циклоалкилуксусных кислот, меченых ^{13}C , должно показать, происходят ли в расширенном цикле гидридные сдвиги, приводящие к распределению атомов ^{13}C по кольцу¹.

Исходные перекиси циклобутил- и цикlopентилацетила- ^{13}C получены по схеме 6²



Все стадии синтеза проверены на строго фиксированное положение метки ^{13}C . Разложение перекисей проводили в бензole в обычных условиях [29]. Состав эфирной фракции устанавливали методом ГЖХ; результаты анализа приведены на схеме 7.

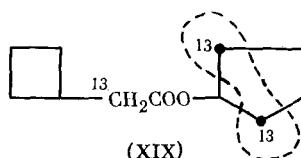


¹ Использование метки ^{14}C для изучения механизмов органических реакций имеет тот существенный недостаток, что распределение метки в продуктах реакции устанавливается путем весьма трудоемкой деструкции, требующей длительного времени (недели и даже месяцы). Совместно с Линнмаа мы впервые разработали и применили [72, 73] новый метод исследования перегруппировок, заключающийся в использовании метки ^{13}C и ядерного двойного магнитного резонанса (ЯМДР) ^{13}C . Этот метод дает огромную экономию во времени, так как не требует деструкции продуктов; распределение метки в конечных продуктах устанавливается по спектрам в течение немногих часов. В настоящее время это обычный, общепринятый во всем мире метод исследования.

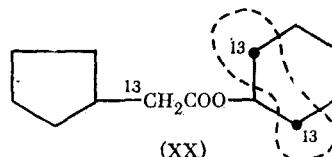
² Исходные тозилаты получены аналогично [44].

Положение метки ^{13}C в сложных эфирах устанавливали методом ядерного магнитного двойного резонанса ^{13}C (ЯМДР ^{13}C); из спектров найдено следующее распределение атомов ^{13}C :

а) при разложении перекиси циклобутилацетила- ^{13}C :



б) при разложении перекиси цикlopентилацетила- ^{13}C ³:



Видно, что спиртовая часть в обоих эфирах содержит атомы ^{13}C (поровну) только в положениях 2,5 соединения (XIX) и в положениях 2,6 соединения (XX), как это должно наблюдаться в отсутствие изомеризации по циклу. В циклобутилкарбенильной и цикlopентилкарбенильной части соответствующих эфиров весь ^{13}C содержится в метиленовой группе боковой цепи.

Таким образом, установлено, что при термолизе перекисей циклобутил- и цикlopентилацетила в бензole образующиеся сложные эфиры претерпевают скелетную перегруппировку, приводящую к расширению цикла спиртовой части молекулы; гидридные же переходы отсутствуют.

Известно, что в процессе фотолиза перекиси цикlopентилацетила, где возникают наиболее благоприятные условия для радикальных реакций, сложные эфиры вообще не образуются [49]. Принимая во внимание этот факт, а также наши данные по отсутствию химической поляризации ядер сложных эфиров и наличию перегруппированных сложных эфиров при термолизе перекисей, можно сделать вывод о том, что свободнорадикальный путь образования эфиров маловероятен. С другой стороны, отсутствие гидридных сдвигов по циклу в спиртовой части перегруппированных эфиров исключает возможность образования в ходе реакции по крайней мере обычных карбкатионов.

На основании полученных данных можно предположить, что при термолизе перекисей циклоалкилуксусных кислот в переходном состоянии образуется ион-радикальная пара, в которой частицы карбкатионного типа претерпевают скелетную перегруппировку, но не обладают достаточной энергией и временем жизни для осуществления гидридных сдвигов.

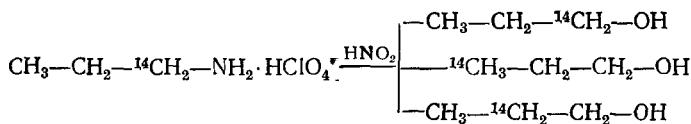
Иными словами, мы встречаемся в этих реакциях с частицами, которые, по-видимому, имеют промежуточный характер между свободными радикалами и карбкатионами.

V. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ КАРБКАТИОНОВ В РЕАКЦИЯХ ДЕЗАМИНИРОВАНИЯ

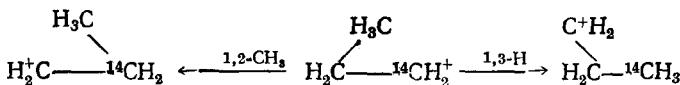
В серии исследований [50—56] было выяснено, что при дезаминировании *n*-пропиламина, меченного ^{14}C в положение 1, образуется *n*-пропиловый спирт, содержащий ^{14}C (суммарно 3—4%) не только в положе-

³ Этот же результат получен при снятии спектров ЯМДР ^{13}C спиртов (цикlopентанола и циклогексанола), выделенных после щелочного гидролиза смеси эфиров.

ния 1, но и в положениях 2 и 3.



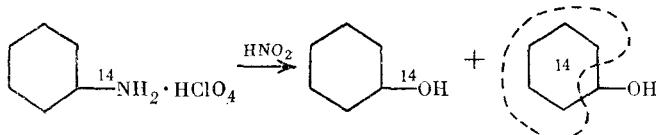
Этот результат объяснялся либо промежуточным образованием несимметрично протонированного циклопропана, либо тем, что происходят два параллельных превращения пропил-катиона: 1,2-миграция метильной группы и 1,3-гидридное перемещение [57]:



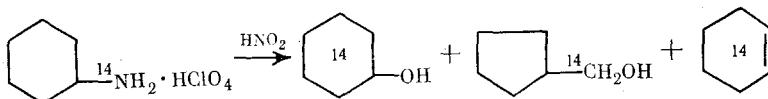
В настоящее время ни одно из этих объяснений еще не может считаться вполне обоснованным экспериментально.

VI. ГИДРИДНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В РЕАКЦИЯХ ДЕЗАМИНИРОВАНИЯ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ

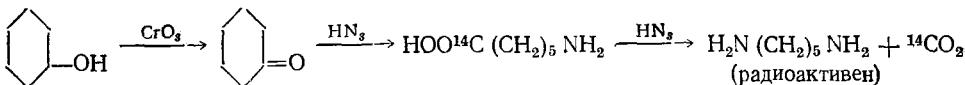
На основании изучения изомеризации алкил-катионов с миграцией гидрид-ионов [51, 52, 58] было высказано предположение [51] о том, что в молекулах циклогексанола, образующегося при действии азотистой кислоты на циклогексиламин, гидроксильная группа связана не только с тем атомом углерода, у которого была расположена аминогруппа в исходной молекуле циклогексиламина. Это было подтверждено в работе [59] с помощью радиоактивной метки ^{14}C :



Взаимодействие перхлората циклогексиламина-1- ^{14}C с азотистой кислотой приводит к образованию смеси циклогексанола и циклопентилкарбинола:



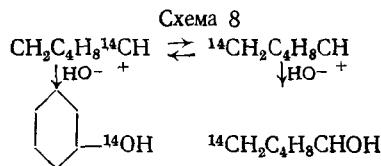
Для установления положения атома ^{14}C в молекуле циклогексанола последний был подвергнут деструкции:



Пентаметилендиамин оказался радиоактивным⁴, его активность составляет $3,7 \pm 0,3\%$ от активности циклогексанона. Это означает, что в некоторых молекулах циклогексанола гидроксил связан не с тем атомом углерода, с которым была связана аминогруппа в исходной молекуле циклогексиламина.

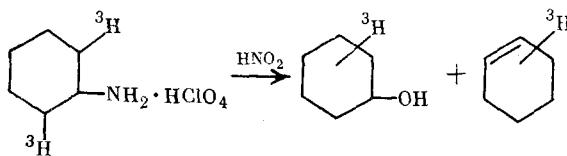
⁴ Низкая степень перегруппировки циклогексил-катаиона, возможно, объясняется тем, что он очень быстро реагирует с растворителем, давая циклогексанол. Аналогичное объяснениедается [60] тому факту, что при реакции перхлората *cis*-циклогексиламина-2-D с азотистой кислотой образуется не менее 94% *cis*-циклогексанола-2-D.

Таким образом, циклогексил-катион претерпевает изомеризацию по схеме 8.



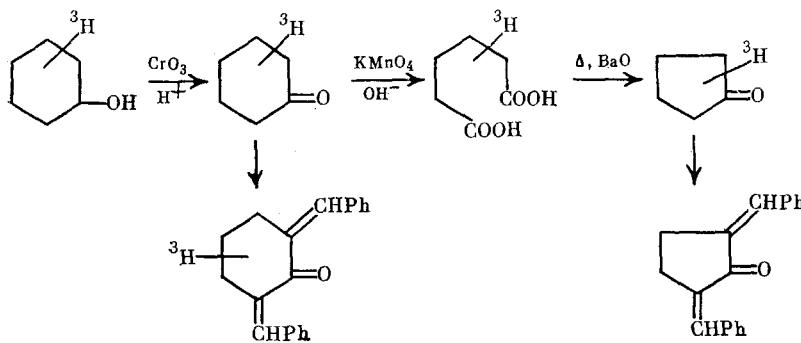
После работы [59] стало ясно, что механизм реакции взаимопревращения алициклов по Демьянову имеет более сложный, чем это принято думать, характер; он осложнен изомеризациями, протекающими путем перехода гидрид-ионов.

Изомеризация циклогексил-катаиона, образующегося при дезаминировании, за счет гидридных переходов подтверждена в работе [61] с использованием тритиевой метки. Продуктами дезаминирования $2,6\text{-}^3\text{H}$ -циклогексиламина являются циклогексен и циклогексанол:



Деструкцию циклогексанола- ^3H провели по схеме 9.

Схема 9



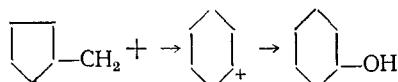
Было установлено, что степень изомеризации циклогексил-катаиона составляет $4,8 \pm 0,3\%$, причем изомеризация в основном обусловлена $1,2\text{-H}^-$ -переходом ($3,5\%$): доля $1,3\text{-H}^-$ -перехода в данном случае составила $1,3\%$.

Гидридные переходы, сопровождающие расширение пятичлененного цикла при дезаминировании $1\text{-}^3\text{H}$ -цикlopентилкарбениламина, изучены в работе [62], а изомеризация при дезаминировании π -алкиламинов — в работах [63—65].

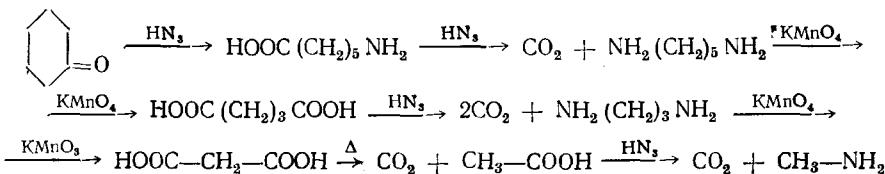
Исследовалось влияние анионов различной нуклеофильности на степень изомеризации циклогексил- $1\text{-}^{14}\text{C}$ -катаиона, образующегося при дезаминировании меченого циклогексиламина [66]. В присутствии анионов ClO_4^- , H_2PO_4^- и CH_3COO^- степень изомеризации этого катаиона составляла $3,7 \pm 0,3\%$, $5,0 \pm 0,5\%$ и $3,7 \pm 0,4\%$ соответственно. Отсутствие заметного влияния изменения нуклеофильности анионов на степень изомеризации катаиона указывает на то, что переходное состояние во всех случаях образуется с участием молекул одного и того же вещества из растворителя. Таким веществом, по-видимому, может быть только вода. Изменение температуры реакции от 20 до 90° также не оказывает влияния на степень изомеризации циклогексил- $1\text{-}^{14}\text{C}$ -катаиона.

Известно, что реакция аминометилциклоалканов с азотистой кислотой приводит к циклоалканолам в результате перегруппировки циклоал-

килметил-катионов в циклоалкильные катионы. Так, по данным [67], в реакции аминометилцикlopентана с азотистой кислотой наряду с непредельными углеводородами образуется смесь спиртов, основным компонентом которой является циклогексанол:

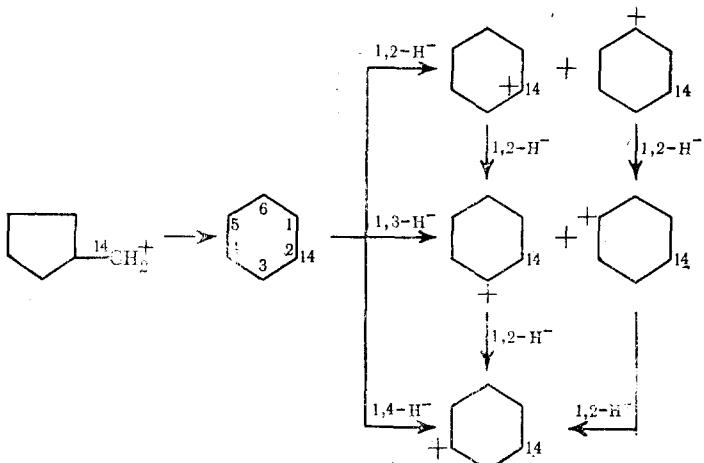


Естественный интерес представляет вопрос о том, изомеризуется ли циклогексил-катион за счет гидридных переходов в данной реакции. С этой целью была изучена реакция аминометилцикlopентана с азотистой кислотой с использованием изотопа ^{14}C [68]. Реакцию аминометил- ^{14}C -цикlopентана с азотистой кислотой проводили в водном растворе однозамещенного фосфата натрия при 90° аналогично работе [67]. Образующаяся смесь спиртов окислялась с целью выделения циклогексанона- ^{14}C , который подвергался деструкции по следующей схеме:



Из полученных величин радиоактивности следует, что циклогексанол содержит ^{14}C не только в положении 2, но также во всех остальных положениях, что свидетельствует об изомеризации циклогексил-катиона. Циклогексил-катион может изомеризоваться за счет переходов гидрид-ионов из положений 2,6 (1,2-Н⁻-переход), 3,5 (1,3-Н⁻-переход и 4 (1,4-Н⁻-переход), либо за счет последовательных переходов по схеме 10.

Схема 10



Распределение метки по всем положениям шестичленного кольца, вообще говоря, может быть обусловлено как независимыми 1,2-Н⁻, 1,3-Н⁻ и 1,4-Н⁻-переходами, так и комбинацией последовательных 1,2-Н⁻ (а также 1,3-Н⁻ — 1,2-Н⁻) переходов. Авторы работы [68] оставили этот вопрос открытым, считая, что изомеризация происходит за счет независимых 1,2-Н⁻, 1,3-Н⁻ и 1,4-Н⁻-переходов.

Разность между относительной радиоактивностью циклогексанона и пентаметилендиамина составляет 4,5%; согласно схеме 10, она соответствует половине 1,2-Н⁻-переходов. Таким образом, циклогексил-катион изомеризуется на 9% за счет 1,2-Н⁻-переходов. Радиоактивность метиламина (1,2%) обусловлена половиной 1,3-Н⁻-переходов, следовательно, циклогексил-катион изомеризуется за счет 1,3-Н⁻-переходов на 2,4%. Степень изомеризации за счет 1,4-Н⁻-переходов равна разности между

ТАБЛИЦА 4

Дезаминирование циклобутил- и 2-циклобутиэтиламина

Продукты реакции	Исходный амин	
	<chem>CCN</chem>	<chem>CN(C)C</chem>
<chem>CCCO</chem>	37,4	4,4
<chem>CC(O)C</chem>	4,2	53,4
<chem>CC(C)O</chem>	17,4	6,9
<chem>CC(C)(O)C</chem>	18,7	23,5
<chem>CC(C)(O)C + CC(O)C</chem>	14,3	7,6
<chem>CCOC</chem>	0,3	—
<chem>CC(C)O</chem>	17,4	6,9

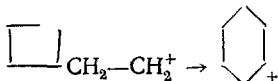
относительной радиоактивностью триметилендиамина и половиной суммы процентов изомеризации за счет 1,2-Н- и 1,3-Н-переходов; эта разность составляет 1,2%. Таким образом, в случае реакции аминометил-¹⁴С-цикlopентана с азотистой кислотой промежуточно образующийся циклогексил-2-¹⁴С-катион претерпевает изомеризацию на 12,6±1,0% за счет миграции гидрид-ионов.

Интересные результаты получены при изучении дезаминирования 1-циклобутил- и 2-циклобутилэтиламина [69]⁵. Дезаминирование проводилось в водном растворе однозамещенного фосфата натрия при 90°; результаты анализа продуктов реакции приведены в табл. 4.

Рассмотрение данных, приведенных в табл. 4, показывает, что при дезаминировании циклобутил- и 2-циклобутилэтиламина образуется значительное количество перегруппированных продуктов. Набор спиртов, выделенных из продуктов первой и второй реакций, одинаков, однако степень перегруппировки промежуточно образующихся карбкатионов в изученных реакциях различна. Перегруппировка, сопровождающаяся расширением цикла, составляет в обеих реакциях 31—33%. Помимо скелетной перегруппировки происходит перегруппировка карбкатионов за счет миграции гидрид-ионов. В случае дезаминирования 2-циклобутилэтиламина степень перегруппировки за счет миграции гидрид-ионов, приводящей к продуктам без расширения цикла, выше (39%), чем в случае циклобутилэтиламина (20%). Очевидно, этого следовало ожидать, так как образующийся в первом случае первичный карбкатион $(\square\text{CH}_2-\text{CH}_2^+)$ должен в большей степени подвергаться перегруппировке (во вторичный и третичный), чем более устойчивый вторичный карбкатион $(\square\text{CH}-\text{CH}_3^+)$, образующийся во втором случае.

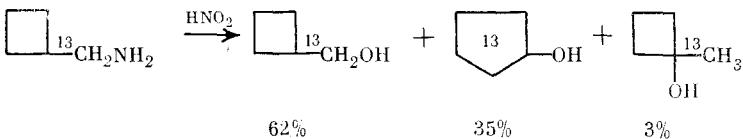
⁵ Образование продуктов перегруппировки в реакции дезаминирования 2-цикло-пропилэтиламина-1-¹⁴С показано в работе [70].

Получение в обеих реакциях значительных количеств 1-, 2- и 3-метилцикlopентанолов указывает на значительную тенденцию к расширению промежуточно образующихся циклических карбкатионов. Расширение цикла на два атома углерода, приводящее к циклогексанолу, происходит лишь в незначительной степени (0,3%) и только в случае 2-цикlobутилэтиламина. Отсутствие циклогексанола в продуктах дезаминирования цикlobутилэтиламина говорит в пользу одностадийной перегруппировки карбкатиона:



При исследовании дезаминирования аминометилцикlobутана мы использовали метод ЯМДР ^{13}C [71]. Демьянов и сотр. [74] показали, что дезаминирование аминометилцикlobутана сопровождается расширением цикла и приводит к образованию цикlopентанола и нормального продукта реакции — цикlobутилкарбинола; выходы и соотношение продуктов авторы не определяли.

На основании ранее исследованного дезаминирования аминометил- ^{14}C -цикlopентана и установленной перегруппировки промежуточно образующегося карбкатиона [68] представляло интерес изучить дезаминирование аминометил- ^{13}C -цикlobутана с целью обнаружения изомеризации карбкатиона, приводящей к расширению цикла. Дезаминирование проводилось в водном растворе однозамещенного фосфата натрия при 90° . Состав продуктов реакции определяли методом ГЖХ, распределение ^{13}C в образующихся продуктах реакции находили методом ЯМДР ^{13}C [73]; результаты анализа продуктов реакции приведены ниже:



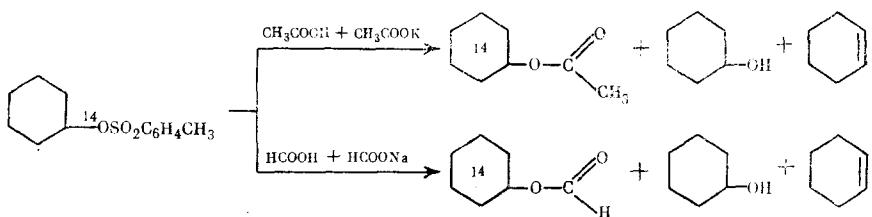
Рассмотрение приведенных данных показывает, что при дезаминировании аминометил- ^{13}C -цикlobутана образуется значительное количество перегруппированных продуктов. Доля перегруппировки, сопровождающейся расширением цикла, составляет 35%. Образование 1-метилцикlobутанола указывает на то, что помимо скелетной перегруппировки происходит изомеризация карбкатиона за счет миграции гидрид-иона, приводящая к образованию третичного катиона.

Из спектра ЯМДР ^{13}C найдено распределение метки ^{13}C в молекуле цикlopентанола. Установлено, что цикlopентанол содержит ^{13}C не только в положении 2, но и во всех положениях, что свидетельствует об изомеризации промежуточно образующегося карбкатиона за счет миграции гидрид-иона по кольцу. При сравнении с данными [68] по изомеризации карбкатиона, образующегося при дезаминировании аминометил- ^{14}C -цикlopентана, следует отметить значительно большую степень изомеризации за счет гидридных переходов (45% по сравнению с 12,5%) карбкатиона, образующегося из аминометилцикlobутана, и меньшую способность его к расширению цикла (35% по сравнению с 75%).

В ряде работ [75—77] изучена стереохимия перегруппировки Демьянова и влияние конформационных факторов на ее протекание.

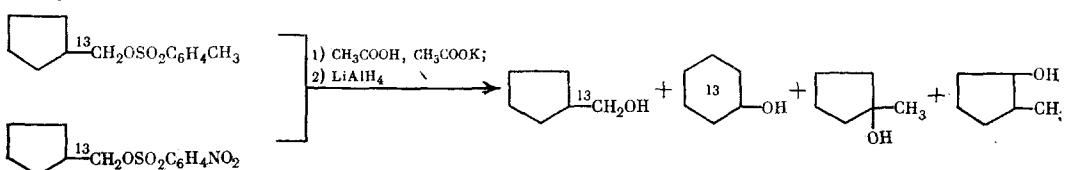
VII. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ КАРБКАТИОНОВ В РЕАКЦИЯХ СОЛЬВОЛИЗА

В работе [78] изучена изомеризация циклогексил-1- ^{14}C -катиона в реакциях ацетолиза и формолиза:



Реакцию сольволиза циклогексил- 1^{14}C -*n*-толуолсульфоната проводили при нагревании последнего с ледяной CH_3COOH и CH_3COOK при 50° и 100° или с безводной HCOOH и NaHCOO при 50° в течение 16 ч. Циклогексил-катион изомеризуется за счет гидридных переходов при ацетолизе на 7%, при формолизе на 60%. Аналогичные результаты получены при изучении влияния водности среды на типы гидридных переходов в реакции циклогексил-2,6-D₂-*n*-толуолсульфоната [79].

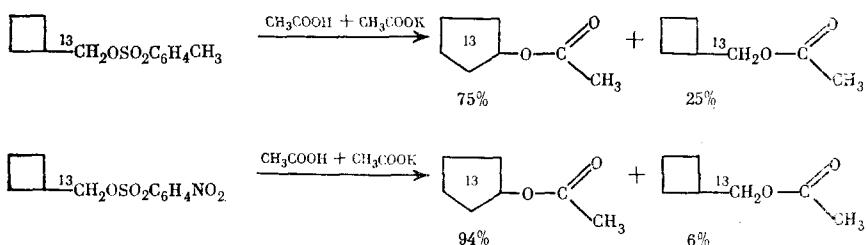
Изучался также ацетолиз *n*-толуолсульфоната и *n*-нитробензолсульфоната цикlopентилкарбинола- ^{13}C [80]:



Анализ распределения метки в продуктах реакции показал, что в случае тозилата изомеризация за счет гидридных переходов составляет 25%, а в случае нозилата — 24%.

На изомеризацию катионов, промежуточно образующихся при сольволизе цикlopентилкарбенил- и циклогексиларилсульфонатов, меченых ^{13}C или ^{14}C , существенное влияние оказывают ионизирующая способность среды и температура; влияние природы уходящей группы слабое [81].

При ацетолизе цикlobутилкарбенил- ^{13}C -*n*-толуолсульфоната и цикlobутилкарбенил- ^{13}C -*n*-нитробензолсульфоната образуются следующие смеси продуктов [82]:



Распределение ^{13}C в молекуле цикlopентилацетата определялось методом ЯМДР ^{13}C в условиях полной развязки ядер водорода [72]. Следует отметить значительное влияние природы уходящей группы на перегруппировку, сопровождающую расширением цикла, и, напротив, отсутствие заметного ее влияния на изомеризацию, происходящую в цикlopентановом кольце за счет гидридных сдвигов.

Аналогичная картина наблюдается при ацетолизе соответствующих арилсульфонатов цикlobутилметилкарбинола [83], как это следует из данных табл. 5.

Гидридные переходы изучались также в реакциях циклических спиртов с реагентом Лукаса (ZnCl_2/HCl) [84—88]. На схеме 11 приведены

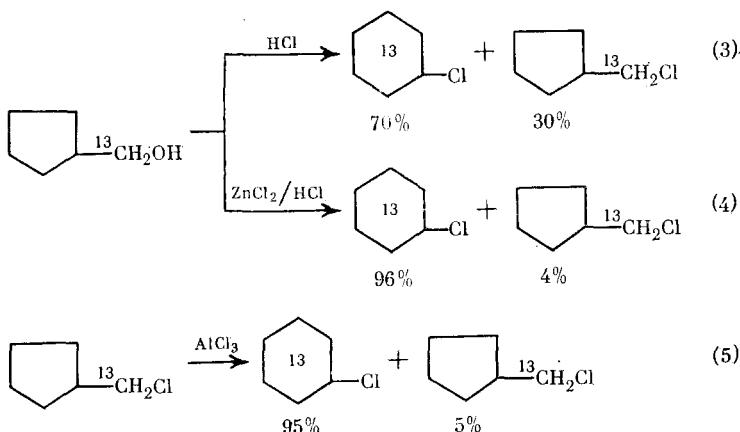
ТАБЛИЦА 5

Продукты ацетолиза (отн. %) циклобутилметилкарбинил-*n*-толуолсульфоната и *n*-нитробензолсульфоната

Исходное соединение				OAc	OAc	Расширение цикла, %
		цикло-	транс-			
	23,0	22,0	20,0	33,0	2,0	77
	5,0	37,0	20,0	34,0	4,0	95

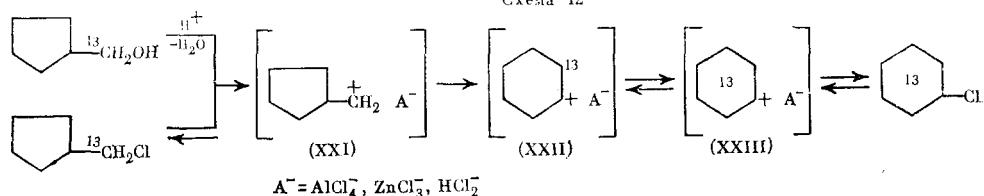
некоторые изученные реакции, включая реакцию с хлористым алюминием [87].

Схема 11



Образующийся циклогексилхлорид содержит метку во всех положениях циклогексанового кольца, а не только в положении 2, как это было бы в отсутствие изомеризации. Почти равномерное распределение метки по кольцу говорит о том, что происходит максимально возможная изомеризация циклогексил-катиона. Можно представить себе следующий вероятный механизм протекающих реакций: на первой стадии быстро образуется ионная пара (XXI) (за счет протонирования карбинола с последующим отщеплением воды или путем ионизации циклопентильтарбинилхлорида под действием кислоты Льюиса), которая в свою очередь необратимо⁶ превращается в ионную пару (XXII) (схема 12).

Схема 12

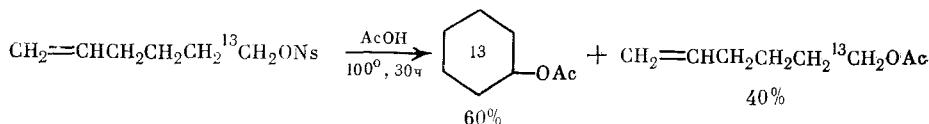


⁶ Необратимость этой стадии доказана специальными опытами.

Циклогексил-катион, стабилизированный комплексным анионом, является достаточно устойчивым и претерпевает изомеризацию за счет гидридных переходов. Образуются ионные пары типа (XXII), которые и дают продукты реакции.

Изомеризация циклогексил-катиона при нагревании циклогексанола с борной кислотой изучена в работе [89]. Расширение циклопентанового цикла до циклогексанового найдено в реакции демеркурирования циклопентилкарбенилмеркурацетата [90].

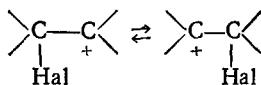
изучен также ацетолиз 5-гексенил- ^{13}C - и циклопентилкарбенил- ^{13}C -*n*-нитробензольсульфоната [91]. Найдено, что при ацетолизе 5-гексенил-1- ^{13}C -*n*-нитробензольсульфоната при 100° за 30 ч степень циклизации достигает 60%; образующийся циклогексилен- ^{13}C -ацетат полностью изомеризован, результатом чего явилось равномерное распределение метки по кольцу:



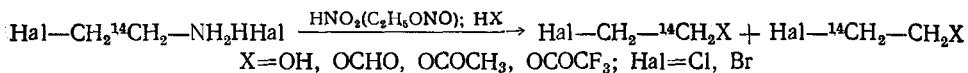
Аналогичные данные получены при изучении ацетолиза циклопентилкарбина-¹³C-*n*-нитробензольсульфоната [80] в тех же условиях в отсутствие ацетата калия. В основном продукте реакции — циклогексиляцетате получено также равномерное распределение метки, что свидетельствует о 100%-ной изомеризации промежуточно образующегося катиона за счет миграции гидрид-ионов. Равнозначные результаты этих реакций позволяют предположить образование одинакового промежуточного катиона, ответственного за изомеризацию.

VIII. ПЕРЕГРУППИРОВКИ С 1,2-МИГРАЦИЕЙ АТОМА ГАЛОГЕНА

При изучении ряда реакций дезаминирования и сольволиза были найдены многочисленные перегруппировки карбкатионов за счет 1,2-миграции галогена:

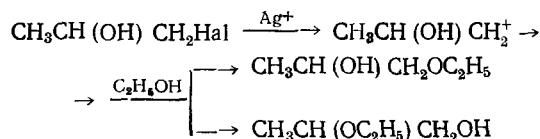


Простейшие модельные реакции — дезаминирование β -галогенэтиламинов — изучены с применением метки ^{14}C [92—96]:

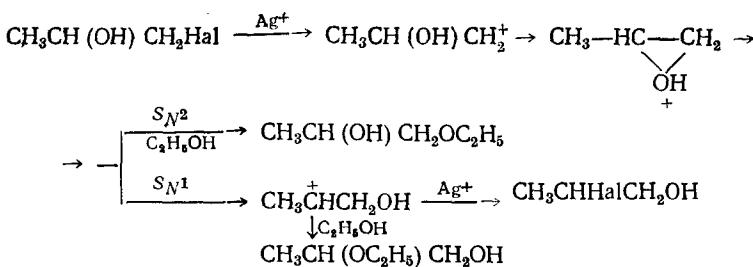


В случае хлора степень изомеризации колеблется в пределах 5—27%, в случае брома — 30—50%. Обзор по перегруппировкам в реакциях дезаминирования см. [97].

Алкоголиз 1-галоген-2-пропанолов и 2-галоген-1-пропанолов в присутствии нитратов серебра, по-видимому, протекает с нуклеофильной 1,2-миграцией гидроксильной группы [98]:



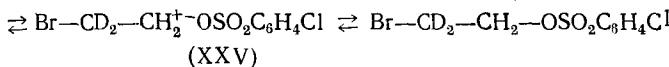
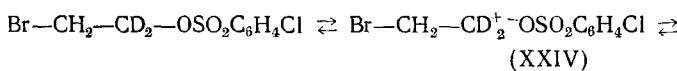
Авторы приводят следующий гипотетический механизм реакции:



При сольволизе простейших модельных соединений степень 1,2-миграции галогена, как правило, выше, чем при дезаминировании. Так в ходе трифторацетолиза 2-бромэтил-1-¹⁴C-арилсульфонатов ($\text{Ar}=\text{Ph}$, $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $n\text{-CH}_3\text{H}_6\text{H}_4$, $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7$) степень 1,2-миграции брома достигает 50% [99]. Ацетолиз 2-бромэтилнозилата сопровождается 1,2-миграцией галогена на 40,8% [100]. Как правило, с увеличением ионизирующей силы кислоты и уменьшением ее нуклеофильности степень миграции галогена увеличивается [101, 102]. Так, в случае сольволиза 2-галогенэтил-1-¹⁴C-нозилатов и -брозилатов при переходе от CH_3COOH к HCOOH и затем к CF_3COOH степень миграции возрастает для хлора от 0 до ~4%, а для брома — от 33 до 56%.

При ацетолизе галогенэтилсульфонатов в аprotонных растворителях степень изомеризации возрастает с ростом полярности растворителя. Так, ацетолиз 2-бромэтил-1-¹⁴C-арилсульфонатов в бензоле вовсе не сопровождается изомеризацией, а в нитробензоле 1,2-миграция атома галогена составляет 49%.

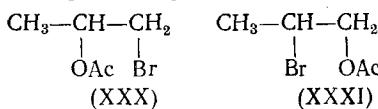
Интересно отметить, что при ацетолизе 2-бромэтил-2,2-D₂-n-хлорбензольсульфоната наблюдалась изомеризация исходного сульфоната, не вступившего в реакцию. Эта изомеризация, по-видимому, происходит в ионных парах (XXIV) и (XXV) с их возвратом к ковалентному субстрату:



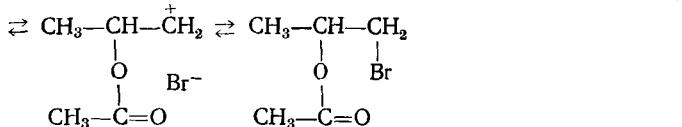
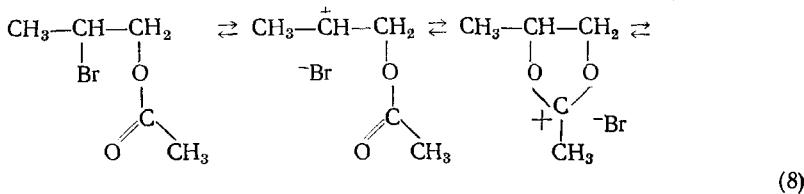
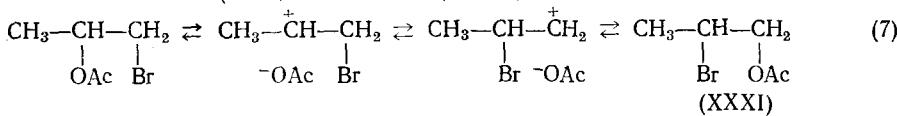
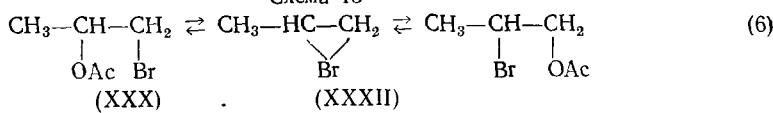
IX. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ АЦИЛОКСИБРОМПРОПАНОВ

При изучении продуктов сольволиза 1(2)-галоген-2(1)-пропилтозилатов: $\text{CH}_3\text{CH(OTs)CH}_2\text{Cl}$ (XXVI), $\text{CH}_3\text{CH(OTs)CH}_2\text{Br}$ (XXVII), $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{OTs}$ (XXVIII) и $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{OTs}$ (XXIX) в уксусной кислоте было обнаружено, что продукты реакции состоят в каждом случае из двух галогеналкилацетатов — неизомеризованного и изомеризованного вследствие 1,2-миграции галогена.

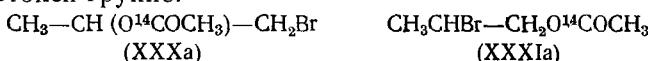
При изучении этих же реакций в присутствии ацетата натрия картина усложняется [102]. Так, например, в случае сольволиза (XXVII) и (XXIX) появляются помимо $\text{CH}_3\text{CH(OAc)CH}_2\text{Br}$ (XXX) и $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{OAc}$ (XXXI) продукты вторичных процессов (1,2-дибром- и 1,2-диацетоксипропаны), однако соотношение (XXX) и (XXXI) остается тем же, что и без добавок ацетата натрия (70 : 30). Эти результаты привели к предположению, что образующиеся ацетоксибромпропаны уже в процессе ацетолиза исходных бромтозилатов претерпевают обратимую изомеризацию благодаря 1,2-миграции брома:



Действительно, было показано [101], что при нагревании чистых (XXX) или (XXXI) в ледяной уксусной кислоте (в течение 30 ч при 100°) образуется одна и та же равновесная смесь, содержащая 70% 1-бром-2-пропилацетата и 30% 2-бром-1-пропилацетата. Рассматривались три возможных механизма реакции (6), (7), (8) (схема 13).



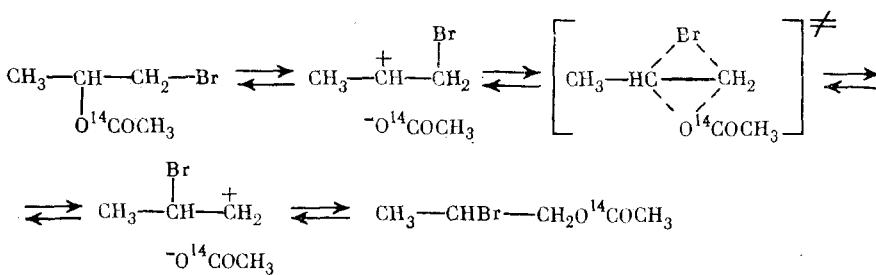
Для выяснения вопроса о том, по какому из механизмов протекает изомеризация, был использован метод меченых атомов [102]. Были синтезированы изомерные ацетоксибромпропаны (XXXa) и (XXXIa), меченные ^{14}C в ацетокси-группе:



Каждый из радиоактивных изомеров нагревали в ледяной уксусной кислоте в течение 30 ч при 100°, т. е. до установления равновесия между изомерными ацетоксибромпропанами, после чего проводили сопоставление между потерей радиоактивности и степенью изомеризации. В обоих случаях изомеризация заканчивалась при частичном сохранении радиоактивной метки в ацетоксибромпропанах (16% в случае (XXXa) и 10% в случае (XXXIa)).

Если бы осуществлялся ацетоксониевый механизм (7), наблюдалось бы полное сохранение радиоактивности и, кроме того, в реакционной смеси должны были появиться 1,2-диацетоксипропаны. Результат изомеризации меченых соединений в совокупности с полным отсутствием 1,2-диацетоксипропана позволяет исключить из рассмотрения ацетоксониевый механизм. Если бы реакция (XXXa) и (XXXIa) с уксусной кислотой проходила по механизму S_N2 , то результатом ее были бы нерадиоактивные и неизомеризованные ацетоксибромпропаны. Если бы реакция протекала исключительно через образование карбкатионов, то образовалась бы равновесная смесь ацетоксибромпропанов с полной потерей радиоактивности.

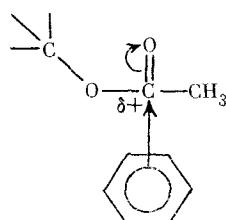
Некоторое сохранение радиоактивности, по-видимому, объясняется тем, что изомеризация, по крайней мере частично, протекает на стадии возникновения контактных или сольватно-разделенных ионных пар. Изомеризация в этом случае происходит по синхронному механизму вследствие одновременной миграции атома брома и меченой ацетокси-группы (схема 14).



Роль основной движущей силы образования ионных пар в данной реакции играют, по-видимому, водородные связи между молекулами растворителя и ацетокси-группой в соединениях (XXX) и (XXXI), хотя нельзя *a priori* исключить и роль диполь-дипольного взаимодействия между молекулами уксусной кислоты и связью C—OAc.

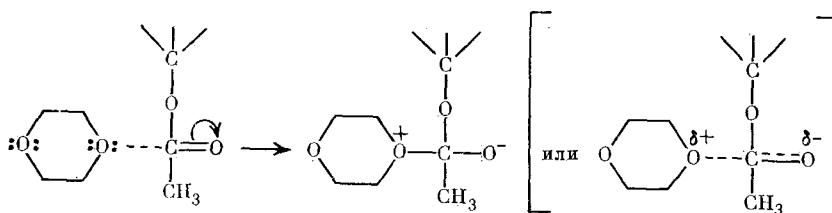
Интересно, что изомеризация протекает не только в уксусной кислоте, но также в бензоле, толуоле и диоксане [101—102]. Изомеризация проводилась при 100° в течение 30 ч. Установлено, что изомеризация идет только в тех случаях, когда молекулы растворителя содержат π -или *p*-электроны; в *n*-октане, где их нет, изомеризации не происходит.

Механизм изомеризации, по-видимому, иной, чем в случае ледяной уксусной кислоты. Можно предположить, что в случае ароматических растворителей основная движущая сила реакции заключается во взаимодействии π -электронной системы бензольного ядра с карбоксильным углеродом, несущим частичный положительный заряд (возникновение своеобразного π -комплекса):

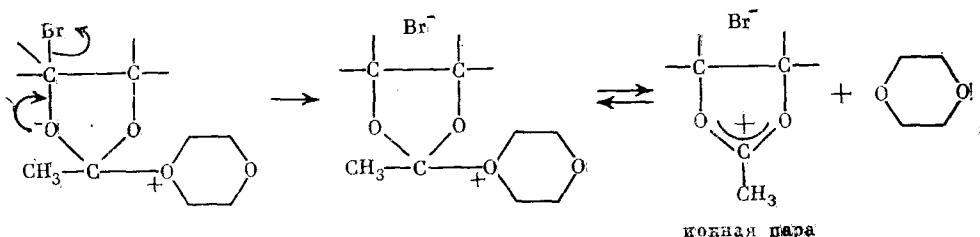


Если принять такое предположение, то можно ожидать, что в растворителях типа диоксана, содержащих атомы со свободными *p*-электронаами, такого рода взаимодействие также может осуществляться, и при этом оно может быть более сильным, чем взаимодействие, обусловленное π -электронными системами. Указанное взаимодействие создает благоприятные условия для осуществления оксолониевого механизма (схема 15).

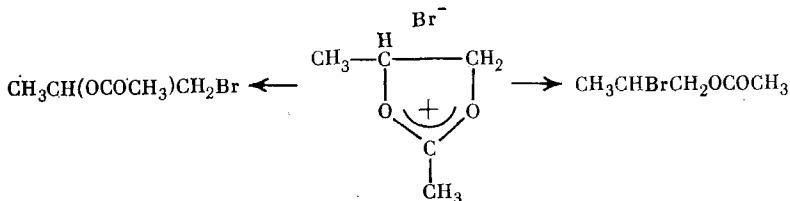
Схема 15



Вероятно, что активированная таким образом карбонильная группа может играть роль «внутреннего» нуклеофилла по отношению к связи C—Br, имеющейся в молекуле ацетоксибромида:



Далее ионная пара может стабилизироваться путем превращения в изомерные ацетоксибромпропаны:



Соответствующие трифторацетоксибромпропаны не изомеризуются. Это вызвано, по-видимому, невозможностью рассмотренного выше взаимодействия молекул растворителя с углеродом карбоксильной группы из-за пространственных препятствий, создаваемых тремя атомами фтора. В то же время соответствующие триметилацетоксибромпропаны (для которых пространственные препятствия еще более значительны) изомеризуются быстрее ацетоксибромпропанов, причем реакция протекает даже в *n*-гептане. Решающую роль в этом случае, видимо, играет стабилизирующее влияние *трет*-бутильной группы на устойчивость образующегося ацетоксониевого кationa; при этом отпадает необходимость активации карбонильной группы молекулами растворителя.

* * *

Отметим в заключение, что ход развития химии алкил-радикалов и алкил-катионов может служить хорошей иллюстрацией известного положения о том, что наука развивается скачками в зависимости от появления новых методов исследования. Так, качественно новые результаты в химии карбкатионов связаны с использованием суперкислых сред, ЯМР, метода меченых атомов и, в частности, метода двойного ЯМР ^{13}C . Столь же важное значение разработки и применения новых методов исследования можно проследить и в химии карбкатионов ароматического ряда [103].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Воеводский В. В., Мардалейшвили Р. Е.* В кн.: Проблемы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 40.
2. *Kharasch M. S., Kane S. S., Brown H. C.* J. Amer. Chem. Soc., 1941, v. 63, p. 526.
3. *Brown H. C., Russell C.* Ibid., 1952, v. 74, p. 3995.
4. *De Tar, De Los F., Weis C.* Ibid., 1956, v. 78, p. 4296.
5. *De Tar, De Los F., Weis C.* Ibid., 1957, v. 79, p. 3041.
6. *De Tar, De Los F., Lamb R. C.* Ibid., 1959, v. 81, p. 122.
7. *De Tar, De Los F., Wells D. V.* Ibid., 1960, v. 82, p. 5839.
8. *Реутов О. А., Шаткина Т. Н.* Докл. АН СССР, 1960, т. 133, с. 381.
9. *Реутов О. А., Шаткина Т. Н.* Tetrahedron, 1962, v. 18, p. 305.
10. *Реутов О. А., Остапчук Г. М., Ремова В. А.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, с. 519.
11. *Реутов О. А.* Pure Appl. Chem., 1963, v. 7, p. 210.
12. *Остапчук Г. М., Карпова М. П., Бундель Ю. Г., Реутов О. А.* Там же, 1964, с. 1534.
13. *Макарова Л. Г., Несмеянов А. Н.* Методы элементоорганической химии. Ртуть. М.: Наука, 1965, с. 217.
14. *Шаткина Т. Н., Ловцова А. Н., Пехк Т. И., Липпмаа Э. Т., Реутов О. А.* Докл. АН СССР, 1975, т. 220, с. 139.
15. *Ловцова А. Н., Шаткина Т. Н., Реутов О. А.* Там же, 1975, т. 220, с. 380.
16. *Ольдекоп Ю. А., Мацер Н. А., Бутько Ю. Д.* Ж. общ. химии, 1970, т. 40, с. 641.
17. *Hart H., Wyman D. P.* J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 4891.
18. *Шаткина Т. Н., Мазель К. С., Реутов О. А.* Докл. АН СССР, 1974, т. 219, с. 120.
19. *Шаткина Т. Н., Мазель К. С., Реутов О. А.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 2801.
20. *Шаткина Т. Н., Реутов О. А.* Ж. орг. химии, 1974, т. 10, с. 873.
21. *Kochi J. K.* J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 2500.
22. *Kochi J. K.* J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 3265.
23. *Kochi J. K., Bemis A. J.* Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 4038.
24. *Шаткина Т. Н., Ловцова А. Н., Леонтьева Е. В., Реутов О. А.* Докл. АН СССР, 1972, т. 207, с. 1373.
25. *Robertis J. D., Chamber V. C.* J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 5487.
26. *Hart H., Wyman D. P.* Ibid., 1959, v. 81, p. 4891.
27. *Hart H., Wyman D. P.* Ibid., 1962, v. 84, p. 3698.

28. Kaplan L. J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 2531.
 29. Шаткина Т. Н., Ловцова А. Н., Мазель К. С., Реутов О. А. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, с. 112.
 30. Oae S., Fujimori K., Kozuka S. J. Chem. Soc., Perkin Trans., II, 1974, v. 15, p. 1844.
 31. Kaptein R. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 6251.
 32. Шаткина Т. Н., Мазель К. С., Реутов О. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 2397.
 33. Fujimori K., Oae S. Tetrahedron, 1973, v. 29, p. 65.
 34. Greene F. D. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 4869.
 35. Smid I., Rembaum A., Szwars M. Ibid., 1956, v. 78, p. 3315.
 36. Hart H., Cipriani R. A. Ibid., 1962, v. 84, p. 3697.
 37. Lamb R. C., Pacifici I. G., Ayers P. W. Ibid., 1965, v. 87, p. 3928.
 38. Greene F. D., Stein H. P. Ibid., 1964, v. 86, p. 2080.
 39. Walling Ch., Waits H. P. Ibid., 1970, v. 92, p. 4927.
 40. Cooper R., Lawler R., Ward H. Ibid., 1972, v. 94, p. 545.
 41. Бучаченко Л. А. Химическая поляризация электронов и ядер. М.: Наука, 1974.
 42. Шаткина Т. Н., Ловцова А. Н., Реутов О. А. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, с. 373.
 43. Липпмаа Э. Т., Шаткина Т. Н., Ловцова А. Н., Пирн Л. Э., Мазель К. С., Реутов О. А. Там же, 1976, т. 231, с. 1362.
 44. Kaptein R. Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization. Ph. D. Thesis, Leiden, 1971.
 45. Шаткина Т. Н., Ловцова А. Н., Мазель К. С., Пехк Т. И., Липпмаа Э. Т., Реутов О. А. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, с. 368.
 46. Шаткина Т. Н., Реутов О. А. Там же, 1974, т. 219, с. 1148.
 47. Реутов О. А., Шаткина Т. Н., Леонтьева Е. В., Липпмаа Э. Т., Пехк Т. И. Там же, 1968, т. 183, с. 846.
 48. Ловцова А. Н., Шаткина Т. Н., Реутов О. А., Липпмаа Э. Т., Пехк Т. И. Там же, 1970, т. 192, с. 346.
 49. Sheldon R. A., Kochi J. K. J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 4395.
 50. Roberts J. D., Halmann M. Ibid., 1953, v. 75, p. 5759.
 51. Реутов О. А., Шаткина Т. Н. Докл. АН СССР, 1960, т. 133, с. 606.
 52. Реутов О. А., Шаткина Т. Н. Изв. АН СССР. ОХН, 1961, с. 2038.
 53. Reutov O. A., Shatkina T. N. Tetrahedron, 1962, v. 18, p. 237.
 54. Karabatsos G. J., Orzech C. E. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 2839.
 55. Karabatsos G. J., Orzech C. E. Ibid., 1965, v. 87, p. 4394.
 56. Lee C. C., Kruger J. E., Wong E. W. C. Ibid., 1965, v. 87, p. 3986.
 57. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973, с. 608.
 58. Roberts J., Jancey J. J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 5943.
 59. Реутов О. А., Шаткина Т. Н. Докл. АН СССР, 1962, т. 142, с. 835.
 60. Streitwieser A., Coverdall C. E. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 4275.
 61. Бундель Ю. Г., Савин В. А., Рябцев М. Н., Реутов О. А. Там же, 1965, т. 165, с. 1303.
 62. Бундель Ю. Г., Панкратова К. Г., Шутилова Н. И., Реутов О. А. Ж. орг. химии, 1970, т. 194, с. 1323.
 63. Бундель Ю. Г., Левина И. Ю., Прохоренко И. Р. Вестник МГУ. Химия, 1969, № 1, с. 101.
 64. Бундель Ю. Г., Левина И. Ю., Прохоренко И. Р., Реутов О. А. Докл. АН СССР, 1969, т. 188, с. 348.
 65. Бундель Ю. Г., Левина И. Ю., Реутов О. А. Ж. орг. химии, 1970, т. 6, с. 3.
 66. Шаткина Т. Н., Леонтьева Е. В., Реутов О. А. Докл. АН СССР, 1967, т. 177, с. 143.
 67. Smith A. S., Baer D. R., Ege S. N. J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 6135.
 68. Шаткина Т. Н., Леонтьева Е. В., Реутов О. А. Докл. АН СССР, 1967, т. 173, с. 113.
 69. Шаткина Т. Н., Леонтьева Е. В., Реутов О. А. Там же, 1976, т. 228, с. 1361.
 70. Cartier G. E., Bunce S. C. J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 932.
 71. Шаткина Т. Н., Реутов О. А. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, с. 1148.
 72. Реутов О. А., Шаткина Т. Н., Липпмаа Э. Т., Пехк Т. И. Там же, 1968, т. 181, с. 1400.
 73. Reutov O. A., Shatkina T. N., Lippmaa E., Pehk T. Tetrahedron, 1969, v. 25, с. 279.
 74. Демьянцов Н. Я., Лушников М. Ж. русск. физ.-хим. об.-ва, 1901, т. 33, с. 279.
 75. Бундель Ю. Г., Рябцев М. Н., Сорокин В. И., Реутов О. А. Вестник МГУ, 1971, № 3, с. 372.
 76. Бундель Ю. Г., Прохоренко И. Р., Реутов О. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 707.
 77. Бундель Ю. Г., Фуктоса С. М., Реутов О. А. Там же, 1972, с. 935.
 78. Шаткина Т. Н., Леонтьева Е. В., Реутов О. А. Докл. АН СССР, 1967, т. 177, с. 373.
 79. Бундель Ю. Г., Савин В. А., Лубович А. А., Реутов О. А. Там же, 1965, т. 165, с. 1078.
 80. Реутов О. А., Шаткина Т. Н., Леонтьева Е. В., Липпмаа Э. Т., Пехк Т. И. Там же, 1968, т. 183, с. 846.
 81. Шаткина Т. Н., Леонтьева Е. В., Липпмаа Э. Т., Пехк Т. И., Реутов О. А. Там же, 1972, т. 203, с. 852.
 82. Шаткина Т. Н., Леонтьева Е. В., Липпмаа Э. Т., Пехк Т. И., Реутов О. А. Там же, 1972, т. 207, с. 1144.
 83. Шаткина Т. Н., Леонтьева Е. В., Реутов О. А. Там же, 1973, т. 208, с. 1380.
 84. Шаткина Т. Н., Ловцова А. Н., Реутов О. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 2838.
 85. Бундель Ю. Г., Юлашев Л. М., Чистовалова Н. М., Реутов О. А. Докл. АН СССР, 1969, т. 186, с. 99.

86. Ловцова А. Н., Шаткина Т. Н., Пехк Т. И., Липпмаа Э. Т., Рейтov О. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 618.
87. Ловцова А. Н., Шаткина Т. Н., Рейтov О. А., Липпмаа Э. Т., Пехк Т. И. Докл. АН СССР, 1970, т. 192, с. 346.
88. Ловцова А. Н., Шаткина Т. Н., Пехк Т. И., Липпмаа Э. Т., Рейтov О. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 1183.
89. Шаткина Т. Н., Ловцова А. Н., Рейтov О. А., Липпмаа Э. Т., Пехк Т. И. Там же, 1970, с. 726.
90. Бундель Ю. Г., Никишова Н. Г., Рейтov О. А. Ж. орг. химии, 1972, т. 8, с. 884.
91. Шаткина Т. Н., Ловцова А. Н., Леонтьева Е. В., Липпмаа Э. Т., Пехк Т. И., Рейтov О. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 485.
92. Рейтov О. А., Смолина Т. А., Полевая О. Ю. Докл. АН СССР, 1970, т. 191, с. 366.
93. Полевая О. Ю. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1970.
94. Смолина Т. А., Медведев А. А., Гопиус Е. Д., Рейтov О. А. Докл. АН СССР, 1974, т. 217, с. 110.
95. Смолина Т. А., Медведев А. А., Игнатов Л. Я., Рейтov О. А. Ж. орг. химии, 1974, т. 10, с. 1331.
96. Смолина Т. А., Медведев А. А., Батюк Л. Н., Игнатов Л. Я., Рейтov О. А. Докл. АН СССР, 1974, т. 214, с. 1091.
97. Рейтov О. А., Гудкова А. С. Rev. Roumaine de Chimie, 1975, v. 20, p. 1443.
98. Рейтov О. А., Гудкова А. С., Брусова Г. П., Рейтova Т. О., Троянский Э. И. Ж. орг. химии, 1973, т. 9, с. 1801.
99. Щекутьева Л. Ф., Смолина Т. А., Рейтov О. А. Вестник МГУ. Химия, 1978, т. 19, с. 498.
100. Смолина Т. А., Гопиус Е. Д., Рейтov О. А. Докл. АН СССР, 1974, т. 216, с. 1070.
101. Брусова Г. П., Гопиус Е. Д., Смолина Т. А., Рейтov О. А. Там же, 1980, т. 253, с. 349.
102. Смолина Т. А., Брусова Г. П., Щекутьева Л. Ф., Гопиус Е. Д., Пермин А. Б., Рейтov О. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 2079.
103. Коптюг В. А. Аренониевые ионы. Новосибирск: Наука, 1983.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмейanova
АН СССР, Москва