

УДК 547.582.3

## НЕКАТАЛИЗИРОВАННОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРЭФИРОВ \*

*Х. Рюхардт*

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

Термическое и сольволитическое разложение перэфиров имеет как теоретическое, так и практическое значение<sup>1, 2</sup>.

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

## ОГЛАВЛЕНИЕ

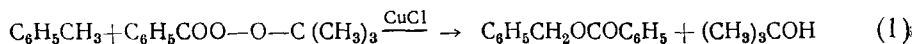
I. Введение . . . . .	1402
II. Получение, определение концентрации и свойства перэфиров . . . . .	1403
III. Синхронный распад и катализируемое основаниями расщепление перэфиров первичных и вторичных гидроперекисей . . . . .	1405
IV. Гомолитический распад перэфиров . . . . .	1406
V. Гетеролитический распад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

## I. ВВЕДЕНИЕ

Байер и Виллигер получили первые органические перэфиры уже в 1901 г.<sup>3</sup>

Однако лишь 40 лет спустя блестящие исследования Криге<sup>4, 5</sup> положили начало широкому исследованию этого класса соединений, которое показало, что гомолиз является наиболее характерной реакцией перэфиров. Перэфиры представляют не только теоретический интерес вследствие различных путей их распада, но также имеют практическое значение, например, в качестве источников радикалов<sup>6-8</sup>, инициаторов полимеризации<sup>9-12</sup>, катализаторов отверждения<sup>13-15</sup>, при получении пенопластов<sup>16-22</sup>, как отбеливающее средство<sup>23</sup> и добавка к дизельному топливу<sup>24</sup>.

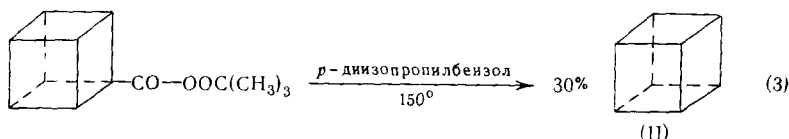
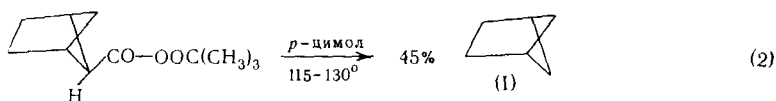
В препаративной органической химии перэфиры играют важную роль как окислители<sup>1, 25, 26</sup>. Кроме того, Карашу и Сосновскому удалось использовать перэфиры в присутствии солей меди для замены аллильного, бензильного и других активированных атомов водорода на ацилокси-группу (1)<sup>1, 2</sup>:



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

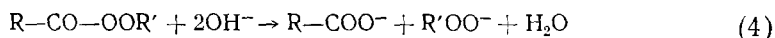
\* Fortschr. chem. Forsch., 6, 251 (1966). Перев. с нем. А. Б. Терентьева и И. И. Кандора, под ред. Ю. А. Ольдекопа. Ссылки на литературу, начиная с № 237 относятся к дополнениям редактора перевода, приведенным в конце глав обзора.

кислот. Эту реакцию используют для получения бицикло [2,1,1]-гексана (I) <sup>27</sup> и кубана (II) <sup>28, 29</sup>.



Перэфиры  $\alpha$ -оксигидроперекисей считаются промежуточными продуктами при окислении кетонов в сложные эфиры <sup>30, 31</sup> (реакция Байера — Виллигера), а перэфиры  $\alpha$ -аминогидроперекисей — при получении оксазиридинов из шиффовых оснований и перкислот <sup>32, 33</sup>. И наконец, перэфиры служат исходными соединениями для изучения свободных радикалов <sup>6-8</sup>.

Хотя по методу получения и продуктам омыления (карбоновые кислоты и гидроперекиси) <sup>34, 35</sup> перэфиры являются ацилированными гидроперекисями, в систематической номенклатуре они считаются эфирами перкислот <sup>36</sup>:



О применении *трет*-бутиловых перэфиров в качестве инициаторов полимеризации стирола и других виниловых мономеров см. <sup>237, 238</sup>. При иницировании суспензионной полимеризации стирола перэфирами наибольшей иницирующей активностью, как правило, обладали те перэфиры, которые имели наименьший период полураспада <sup>239</sup>. Кинетика полимеризации стирола в присутствии *трет*-амилперацилатов изучалась в работе <sup>240</sup>. О полимеризации этилена в присутствии перэфиров см. <sup>241, 242</sup>. Обзор по применению *трет*-бутилпероксизопропилкарбоната дан в <sup>243</sup>. Полимеризацию этих перэфиров акриловой и метакриловой кислот, а также сополимеризацию этих перэфиров со стиролом — в работе <sup>244</sup>. (Добавление редактора.)

## II. ПОЛУЧЕНИЕ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И СВОЙСТВА ПЕРЭФИРОВ

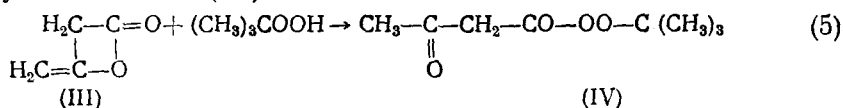
Как и все перекиси, перэфиры при нагревании или каталитическом действии металлов разлагаются со взрывом. Поэтому новые представители этого класса соединений получают максимум в количестве нескольких граммов. Следует избегать приготовления их в больших количествах, а также очистки перегонкой.

Как правило, перэфиры получают ацилированием гидроперекисей <sup>37, 38</sup>. Непосредственная этерификация перкислот невозможна; также безуспешным было использование для получения перэфиров реакции диазоалканов с перкислотами <sup>39</sup>. Вероятно, перэфиры можно получить из солей перкислот и реакционноспособных алкилгалогенидов, однако до сих пор выделить их не удалось <sup>39, 40</sup>.

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

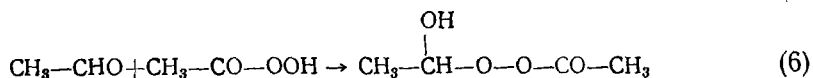
Байер и Виллигер осуществили синтез чувствительных к основаниям терефталатов метил- и этилгидроперекисей в нейтральной водной среде из бариевых солей гидроперекисей и хлорангидрида терефталевой кислоты<sup>3, 35</sup>. Для получения больших количеств *трет*-алкилпероксифиров в общем случае более удобной является реакция Шоттен — Баумана, протекающая в слабощелочной среде<sup>34</sup>. Криге проводил ацелирование хлорангидридами в пиридине<sup>4</sup>; Бартлетт и Хиатт в качестве растворителя избрали пентан или эфир, чтобы иметь возможность работать с термически неустойчивыми веществами при низкой температуре<sup>41</sup>. Трудно ацилирующиеся и чувствительные к кислотам гидроперекиси, такие, как гидроперекись кумола или гидроперекись 9-декалила, лучше всего ацилировать в виде солей хлорангидридами в эфирной суспензии<sup>42, 43</sup>. Образование соли трудно достичь в случае некоторых слабокислых гидроперекисей, так как для этого необходимы металлоорганические агенты или гидрид натрия<sup>37</sup>. Но первые легко окисляются перекисями<sup>37, 38</sup>, а при применении гидрида натрия в гетерогенной реакционной системе трудно добиться стехиометрических превращений. Легко доступные магниевые соли, получающиеся из гриньяровских реактивов, при ацилировании образуют хлористый магний, который, как льюисовская кислота, может катализировать распад перэфиров<sup>43, 44</sup>. Более предпочтительным<sup>43</sup> является образование солей из гидроперекисей и *N*-метиланилида натрия<sup>45, 46</sup>, так как последний менее нуклеофилен по отношению к пероксидной группе<sup>47</sup>. Этим путем впервые удалось получить большие количества чистой натриевой соли гидроперекиси *транс*-9-декалила<sup>43</sup>. Перэфиры могут также быть получены из хлорангидридов и гидроперекисей в отсутствие связывающего кислоту основания, если удалять в вакууме образующийся хлористый водород<sup>48</sup>.

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

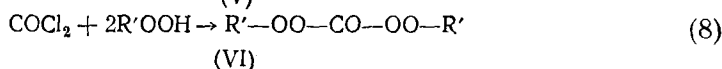
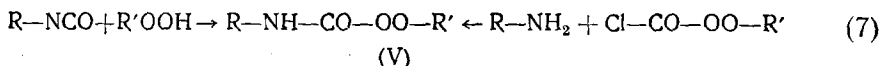


В отдельных случаях наиболее удобными ацилирующими агентами являются ангидриды, например для синтеза эфиров надмуравьиной кислоты из смешанного ангидрида уксусной и муравьиной кислот<sup>52</sup>. Значительно легче идет этерификация муравьиной кислоты гидроперекисями, причем образующаяся в процессе реакции вода отгоняется в виде азеотропа с петролевым эфиром<sup>53</sup>. Милас приготовил перэфиры непосредственным взаимодействием карбоновых кислот с гидроперекисью, пиридином и арилсульфохлоридом<sup>54, 55</sup>.

Перэфиры  $\alpha$ -оксигидроперекисей были получены в качестве промежуточных продуктов при окислении карбонильных соединений перкислотами по Байеру — Виллигеру<sup>30, 31</sup>. Однако лишь в случае ацетальдегида удалось выделить и охарактеризовать аддукт с перуксусной кислотой<sup>56, 57</sup>



Пероксиуретаны (V) образуются взаимодействием изоцианатов с гидроперекисями<sup>58-64</sup> или перэфиров хлоругольной кислоты с аминами<sup>65, 66</sup>:



Фосген или эфиры хлоругольной кислоты при реакции с гидроперекисями по (8) дают эфиры перугольной кислоты (VI) <sup>64, 67, 68</sup>. Анализ перэфиров иодометрическим титрованием по обычной методике <sup>69</sup>, как правило, связан с трудностями, так как сопровождается катализируемым кислотами разложением, протекающим без расхода иодида <sup>70</sup> (см. стр. 1429). Более пригодным оказалось восстановление иодидом калия с добавкой хлорного железа <sup>71</sup> или сульфата трехвалентного титана <sup>72</sup>. Можно также переэтерифицировать перэфиры метилатом натрия в метаноле и затем образовавшуюся гидроперекись определить иодометрически <sup>73</sup>. Перэфиры можно отделить от других перекисей хроматографически <sup>74</sup>.

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

диалкилперекись > перэфир  $\cong$  трет.-алкилгидроперекись > диацилперекись > перкислота <sup>78, 79</sup>; откуда вытекает, что перэфиры по свойствам ближе к гидроперекисям, чем к перкислотам.

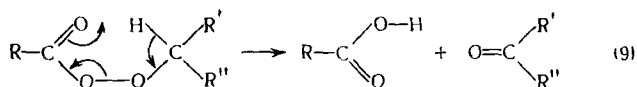
Порошковые рентгеновские диаграммы показывают, что длинноцепочечные алифатические трет.-бутиловые перэфиры и трет.-бутиловые эфиры имеют различную кристаллическую структуру и что в перэфирах трет.-бутильная группа обладает свободным вращением. Были определены также дипольные моменты отдельных перэфиров <sup>80</sup>.

В ряде работ описан синтез трет.-бутиловых перэфиров уксусной <sup>245</sup>, бензойной <sup>246</sup>, трифенилуксусной <sup>247</sup>, пивалиновой, 2-этилгексановой, 3,5,5-триметилгексановой, диэтилуксусной <sup>248</sup>, диметилмалоновой <sup>249</sup>, 2,3-дифенилэтановой <sup>250</sup>,  $\beta$ -триметилсилилпропионой <sup>251</sup>,  $\beta$ -триэтилгермилпропионой <sup>252</sup>, N-сукцинимидкарбоновой <sup>253</sup> кислот. Синтез трет.-бутиловых перэфиров 2-бензолсульфонилзамещенных 2-метилоктановой и 2-метилбутановой кислот см. <sup>254</sup>. Перэфир формулы трет.-BuOOC(Me)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—SO<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>COOVBu-трет. описан в работе <sup>255</sup>. Получение трет.-бутиловых перэфиров ряда ненасыщенных кислот приведено в работах <sup>238, 256, 257</sup>. Некоторые трет.-амиловые и трет.-гексилловые перэфиры описаны в сообщениях <sup>258, 259</sup>. Синтез перэфиров на основе 2,5-диметилгександигидроперекиси-2,5 см. <sup>260</sup>. Описано приготовление перэфиров л-масляной <sup>261</sup> и фуранкарбоновых <sup>262</sup> кислот. Некоторые трет.-алкилперакрилаты приведены в <sup>263</sup>. В работе <sup>264</sup> даны синтез и ИК спектры ряда перэфиров ундециленовой кислоты. Перэфиры гидроперекиси циклогексанона см. <sup>265—269</sup>. Кинетику и механизм ацетилирования гидроперекиси трет.-бутила уксусным ангидридом изучали в <sup>270</sup>. Синтез циклического внутреннего перэфира,  $\beta$ -метил,  $\beta$ -фенил,  $\beta$ -пероксипропиолактона, описан в <sup>271</sup>.

Методика иодометрического анализа трет.-амиловых и трет.-гексилловых перэфиров приведена в работе <sup>259</sup>. (Добавление редактора.)

### III. СИНХРОННЫЙ РАСПАД И КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ОСНОВАНИЯМИ РАСЩЕПЛЕНИЕ ПЕРЭФИРОВ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ

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



предстоит еще систематическое исследование этого класса соединений. Распад протекает значительно быстрее, чем в случае *трет.*-алкилпероксиэфиров (табл. 1). Приведенные в табл. 1 соединения 1 и 2 не ини-

ТАБЛИЦА 1

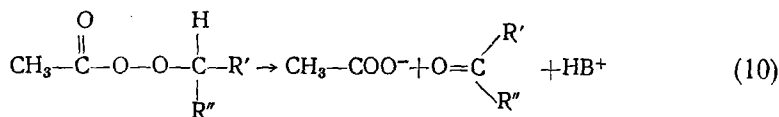
Период полураспада при термоллизе перэфиров уксусной кислоты<sup>81</sup>

№ соед.	R в CH <sub>3</sub> -CO-OOR	Растворитель	Период полураспада в мин. при 64,6°
1	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	$\alpha$ -Метилстирол Бромбензол	3,1 3,2
2	<i>втор.</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	$\alpha$ -Метилстирол	0,9
3	<i>трет.</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Хлорбензол	280

цировали полимеризации и давали, независимо от природы растворителя, с равной скоростью в качестве главных продуктов карбонильное соединение и карбоновую кислоту без выделения CO<sub>2</sub>, в то время как *трет.*-бутилпероацетат (№ 3 в табл. 1) — типичный генератор радикалов, давал 77% CO<sub>2</sub><sup>81</sup>, однако реакция шла значи-

тельно медленнее. Эти факты лучше всего объясняются многоцентровым механизмом (9).

Распад этих соединений, катализируемый основаниями, можно представить как  $\beta$ -элиминирование<sup>82</sup> (10)



#### IV. ГОМОЛИТИЧЕСКИЙ РАСПАД ПЕРЭФИРОВ

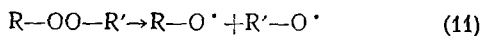
##### 1. Гомолиз пероксидной связи

*Трет.*-бутиловый эфир пербензойной кислоты (VII) разлагается при 60° в ароматических растворителях в 40—50 раз быстрее, чем перекись *трет.*-бутила (VIII), но в 40—50 раз медленнее, чем перекись бензоила (IX)<sup>41</sup> (см. табл. 2). VII и VIII различаются между собой так же как, VIII и IX, заменой *трет.*-бутоксильного остатка на бензоил-оксильный. Так как в переходном состоянии гомолиза (11) радикалы RO<sup>•</sup> и, соответственно R'O<sup>•</sup> уже образовались, более высокая, по сравнению с *трет.*-бутоксирадикалами, энергия мезомерии бензоилоксирадикалов уменьшает время полураспада на постоянный фактор 40—50. В случае распада перекиси бензоила можно уловить бензоилоксирадикалы иодом во влажном CCl<sub>4</sub> и почти количественно выделить их в виде бензойной кислоты<sup>83</sup>. Она должна образоваться в результате быстрого гидролиза бензоилгипоiodида<sup>83</sup>. В случае *трет.*-бутилпербензоата было показано, что гомолиз перекисей протекает необратимо, так как во время распада *трет.*-бутилпербензоата, меченого

ТАБЛИЦА 2

Период полураспада при термоллизе различных перекисей

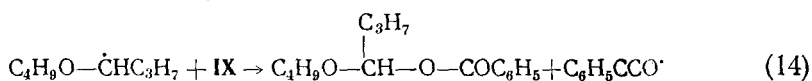
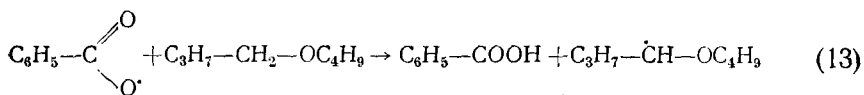
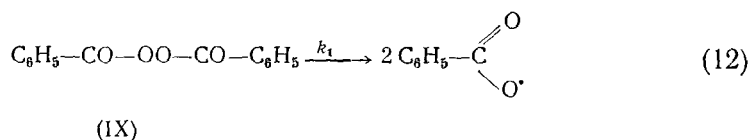
Перекись	Период полураспада в мин. при 60°
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-O-O-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (VIII)	10 <sup>7</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO-O-O-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (VII)	3 · 10 <sup>5</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO-O-O-CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (IX)	6 · 10 <sup>3</sup>



O<sup>18</sup> при карбонильной группе, метка не перемещается в пероксидное соединение<sup>84</sup>.

Мономолекулярный термолит перекиси *трет*-бутила (ПТБ) в растворе протекает почти так же быстро, как и в газовой фазе<sup>85,86</sup> и совершенно не зависит от концентрации и природы растворителя. При разложении ПТБ в толуоле, содержащем иод, получается, судя по исчезновению окраски иода, та же  $RG^*$ -константа для образования свободных радикалов<sup>87</sup>. Гомолит перекиси бензоила (ПБ), напротив, является индуцированным распадом, протекающим как цепная реакция, которая проявляет сильную зависимость  $RG$  от концентрации перекиси и растворителя<sup>88</sup>.

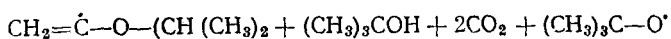
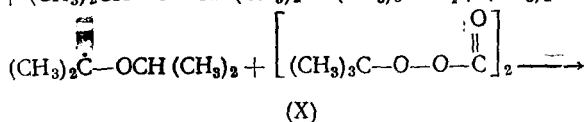
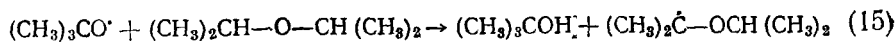
Индукцированный распад состоит в том, что ПБ (IX) расходуется не только на мономолекулярный гомолит (12), но и на атаку свободных радикалов (14). Образующиеся радикалы реагируют преимущественно с растворителем, например дибутиловым эфиром (13). Так как по уравнению (14) снова возникает бензоилокисрадикал,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



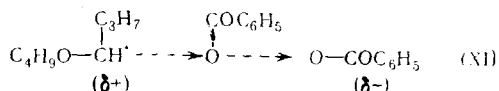
По какому порядку расходуется перекись в этой цепной реакции, зависит от соответствующей реакции обрыва цепи<sup>88</sup>. Для проверки того, что спонтанный распад перекиси сопровождается индуцированным разложением, еще недостаточно установить зависимость  $RG$ -константы от концентрации, так как индуцированное разложение тоже может протекать по I порядку относительно перекиси<sup>89,90</sup>. Только варьирование растворителей, добавка ингибиторов и наблюдение за реакцией по исчезновению окраски раствора свободных радикалов позволяют разграничить оба возможных пути распада.

В случае перэфиров индуцированный распад имеет меньшее значение. Бломквист и Феррис установили, что для *трет*-бутилпербензоата (VII) в *p*-хлортолуоле  $RG$ -константа увеличивается лишь на 10% при десятикратном увеличении концентрации. Прибавление ингибиторов снова восстанавливало скорость распада<sup>91</sup>. В то время как  $RG$  в ароматических растворителях различается на 10—20%, в *n*-бутилацетате, ди-*n*-бутиловом эфире и *n*-бутаноле она гораздо выше и отклоняется от I порядка<sup>92</sup>. Установлено, что при прибавлении стирола и в этих растворителях  $RG$  имеет нормальное значение. Для других перэфиров и для ПБ (IX) индуцированный распад сильнее всего в эфирном растворе. Так, ди-*трет*-бутил-дипероксалат (X) в диизопропиловом эфире распадается почти количественно с образованием CO<sub>2</sub>, *трет*-бутанола и изопропенилизопропилового эфира (15), (16)<sup>93</sup>:

\*  $RG$  — скорость реакции.



Индуцированный распад, как правило, заключается в  $S_R2$ -реакции радикала с пероксидной связью<sup>94</sup> (напр. 14) или представляет собой перенос водорода на пероксидную связь<sup>85, 86, 93, 95, 96</sup> (16). Понятно, что  $S_R2$ -реакция пероксидной связи (например 14) протекает особенно легко с  $\alpha$ -алкоксирадикалами, так как ее переходное состояние при этом может быть стабилизировано полярным эффектом (XI)



Понятна также малая склонность ПТБ (VIII) и сильная тенденция ПБ (IX) участвовать в этой реакции; радикальную атаку пероксидной связи ПТБ, с другой стороны, можно сравнить с  $S_R2$ -реакцией в неопентильном положении. Перэферы занимают, естественно, промежуточное положение.

Бломквист и Берштейн исследовали термолит замещенных трет.-бутилпербензоатов в дифениловом эфире, причем в этих условиях индуцированный распад не наблюдался<sup>97</sup>.  $R_G$  понижалась с увеличением

ТАБЛИЦА 3

$R_G$ -константа термолит замещенных трет.-бутиловых эфиров пербензойной кислоты в дифениловом эфире при 131<sup>о</sup><sup>97</sup>

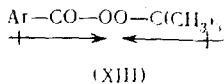
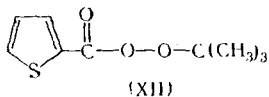
Заместитель	$k_1 \times 10^4$ , сек <sup>-1</sup>	$\Delta E^\ddagger$ , ккал/моль	$\Delta S^\ddagger$ , кал/град·моль
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O	4,26	35,8	12
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	3,25	36,1	13
Незамещ.	2,92	37,5	16
<i>p</i> -Cl	2,42	39,3	20
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	1,10	41,3	24

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

Полностью аналогичные результаты дало кинетическое изучение гермического разложения бутиловых эфиров 5-замещенных тиофен-2-перкарбоновых-2 кислот (XII). Индуцированный распад подавлялся в этом случае прибавлением стирола<sup>99</sup>.

Эти изменения  $R_G$  определяются, как и в случае замещенных диарилперекисей<sup>100</sup>, индуктивной стабили-

лизацией или дестабилизацией основного состояния (XIII), так как заместители могут увеличивать или уменьшать неблагоприятное диполь-дипольное взаимодействие.

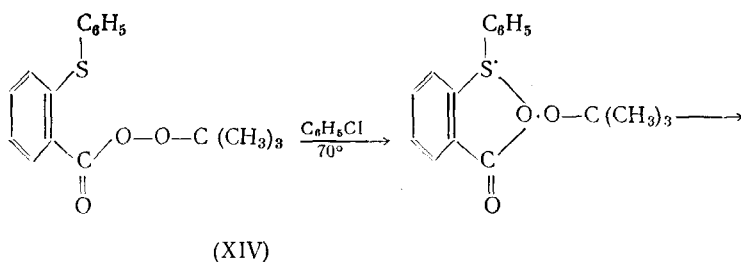


Влияние силы кислоты на скорость термолит может иметь практическое значение при применении перэфиров в качестве инициаторов. Трет.-бутиловый эфир пермуравьиной кислоты еще стабильнее, чем бензоат<sup>101</sup>. Перэферы еще более сильных кислот, как, например, арилсульфоновых<sup>102, 103</sup>, не проявляют, однако, дальнейшего повышения стабильности, так как в этом случае ионный распад преобладает над гомолитическим (см. стр. 1429).

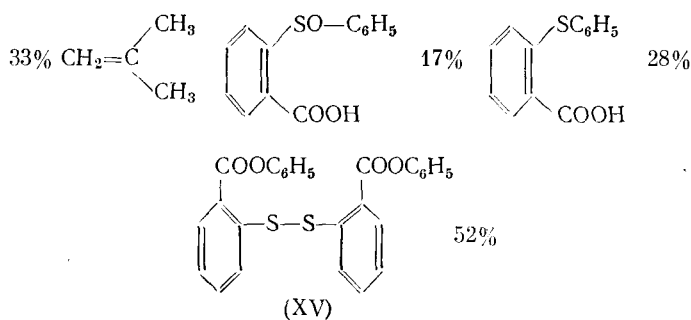
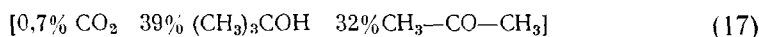
## 2. Влияние соседних групп на гомолиз перэфиров

Мартин и сотр. установили, что *трет.*-бутилпербензоаты, у которых в орто-положении имеются тиоэфирные группы (например XIV), или иод, распадаются значительно быстрее, чем незамещенные соединения (VI) (см. табл. 4) <sup>104</sup>. Прибавление стирола или акрилонитрила лишь в малой степени сказывалось на *RG*, отсюда следует, что индуцированный распад не может быть ответственным за повышенную склонность к распаду. Сравнительно слабое влияние стоящей в орто-положении *трет.*-бутильной группы (см. табл. 4) обусловлено стерическим эффектом. *p*-CH<sub>3</sub>S-<sup>105</sup> не выпадает из ряда других пара-заместителей <sup>97</sup> (см. табл. 4). В качестве объяснения было принято, что определяющей *RG* стадией гомолиза является участие атома среды в делокализации электрона с расширением электронной оболочки <sup>105</sup> (17).

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

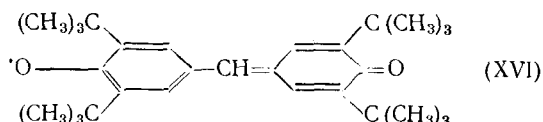


(XIV)



(XV)

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



(XVI)



ТАБЛИЦА 4

Термическое разложение замещенных трет.-бутил  
пербензоатов  $X-C_6H_4CO-O-O-C(CH_3)_3$   
в хлорбензоле 97.105.110

X	$k_{отн}$ (60°)	$\Delta H^\ddagger$ , ккал/моль	$\Delta S^\ddagger$ , ккал/град·моль
<i>o</i> -( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -S-)	$6,85 \cdot 10^4$	20,3	-10
<i>o</i> -(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -S-)	$2,45 \cdot 10^4$	23,0	-3
<i>o</i> -( <i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -S-)	$1,30 \cdot 10^4$	22,4	-7
<i>o</i> -( <i>p</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -S-)	$0,38 \cdot 10^4$	22,0	-10
<i>o</i> -CH <sub>3</sub> -S-	$1,41 \cdot 10^4$	22,6	-5
<i>o</i> -I	43,4	28,0	-1
<i>o</i> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3,0	34,2	+12
Незамещ.	1,0	34,1	+10
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -S-	3*	—	—
<i>o</i> -CH <sub>3</sub> -SO <sub>2</sub>	0,4*	38	+19
XVIII	1,0*	30,6	+1,0
XIX	1,4*	37,4	+19

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

Электронодонорные группы в орто-тиоарильной группировке ускоряют, а электроноакцепторные — замедляют распад в соответствии с уравнением Гамметта с  $\rho = -1,3$ <sup>110</sup>. Это влияние заместителей не

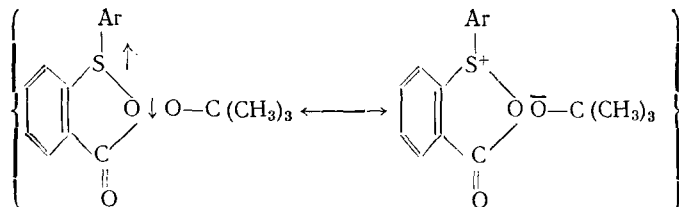
ТАБЛИЦА 5

Термолиз *o*-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO-O-O-  
-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (XIV) при 25° в различных  
растворителях (по фотометрии добавленного  
гальваниоксида)<sup>104,105</sup>

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

может быть объяснено индуктивным эффектом основного состояния, так как значение  $\rho$  почти вдвое больше, чем в случае паразаместителей в трет-бутилбензоате (VII)<sup>97</sup>. Отсюда Мартин предположил, что переходное состояние (XVII) гомолиза, которое еще обладает спаренными электронами, более полярно, чем основное состояние, и поэтому его стабильность в большей степени обуславливается заместителями. Это можно объяснить участием полярных граничных структур, в которых все элементы обладают октетом электронов (XVII). Большая полярность переходного со-

стояния выражается также в удивительно сильном влиянии полярности растворителя, которое количественно Косовер описывает знаком  $Z$ , а Вайнштейн —  $Y$ <sup>111</sup>, на скорость распада<sup>104,105</sup>. Независимо от того, измерялась ли скорость образования радикалов с помощью гальваниоксида или по концентрации еще непрореагировавшей перекиси, Мартин



(XVII)

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

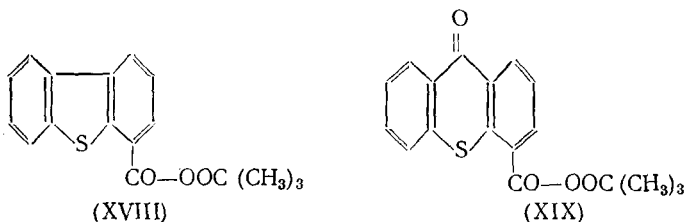
Скорость ионизации  $p$ -метоксинеофилтозилата при сольволизе увеличивалась при подобном изменении полярности растворителей лишь в два раза <sup>112</sup>.

Повышение полярности реакционной среды прибавлением соли также способствовало увеличению скорости распада (табл. 6). Так, солевой эффект при сольволизе  $p$ -метоксинеофилтозилата в тетрагидрофуране был в шесть раз выше <sup>113</sup>. Влияние соседних групп в случае заместителей, содержащих атом серы, как и следовало ожидать, зависит от стерического положения и характера связей серы. Три последних соединения в табл. 4 термализуются медленно <sup>110</sup>. При координационном числе серы 4  $o$ -метилсульфонильный остаток перестает оказывать влияние. Примеры XVIII и XIX табл. 4 указывают на то, что связи трех заместителей при сере не лежат в одной плоскости

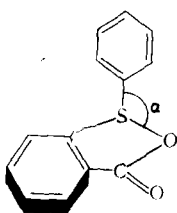
ТАБЛИЦА 6

Разложение 0,06 моль/л  $o$ -( $C_6H_5S$ )— $C_6H_4$ — $CO-O-O-C(CH_3)_3$  (14) в тетрагидрофуране в присутствии 0,4 моль/л стирола и перхлората лития (по фотометрии добавленного гальвиноксила) <sup>78, 79</sup>

$LiClO_4$ , моль/л	$k \cdot 10^5$ , (сек <sup>-1</sup> )	Эффективность инициатора в %
—	0,43	—
0,031	1,3	92
0,093	3,3	93
0,124	4,5	88

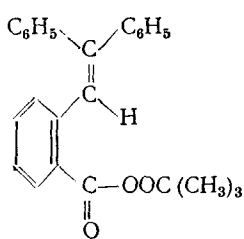


а углы между связями  $\alpha$  меньше, чем  $120^\circ$ .



Замещенные винильные группы в *орто*-положении *трет*-бутилпербензоата (XX) и (XXI) также повышают скорость распада <sup>114</sup> по сравнению с *трет*-бутилпербензоатом (VII) ( $k_{орт}$   $60^\circ = 1,0$ ). Отрицательные значения энтропии активации также говорят в пользу влияния соседних групп. Индуцированный распад не был обнаружен. С помощью гальвиноксила удается уловить 91% ожидаемых радикалов.

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

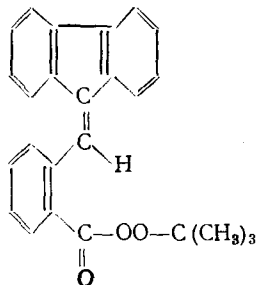


(XX)

$$k_{\text{отн}} 60^\circ = 67,0$$

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

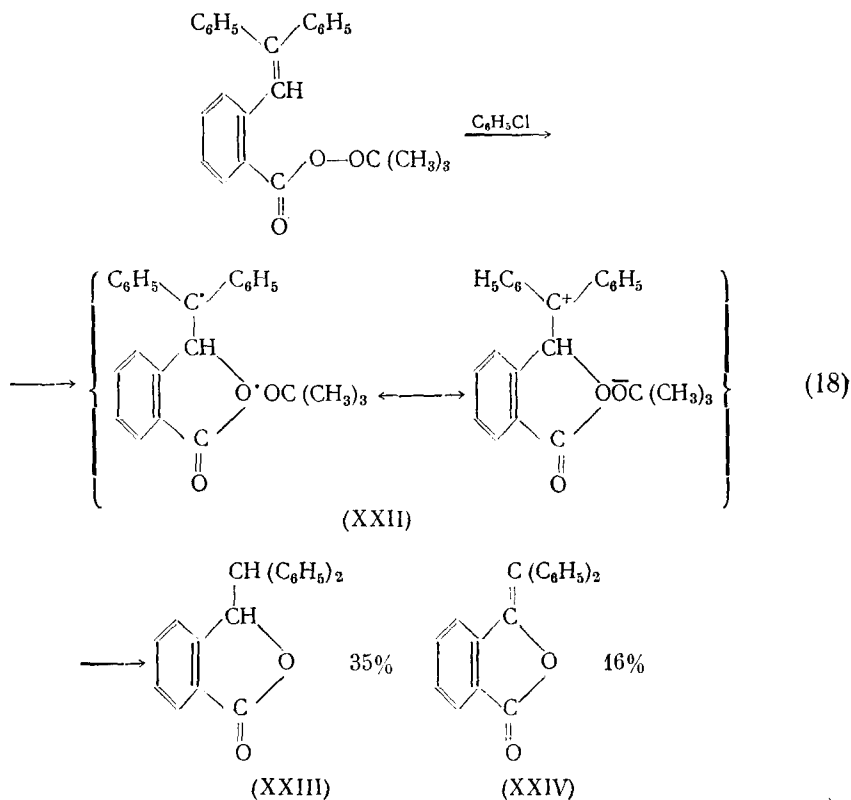
$$\Delta S^\ddagger = -5 \text{ кал/град}\cdot\text{моль}$$



(XXI)

$$k_{\text{отн}} 60^\circ = 200$$

(XX) ( $k_{\text{метанол}}/k_{\text{циклогексан}} = 62$ ). Оба основных продукта (XXIII) и (XXIV) также типичны для радикального распада, как и наличие сильного сигнала ЭПР. Образование (XXIII) из перэфира, меченого  $O^{18}$  по карбонильной группе, протекало специфически на 76% с сохранением тяжелого кислорода в карбонильной группе<sup>115</sup>. При применении в качестве растворителя чистого циклогексана выход (XXIII) достигал более 60%, но в этом случае метка распределялась между обоими положениями. Дальнейшие исследования должны объяснить, какую роль в этих условиях может играть индуцированный распад



## 3. Гомолитическая фрагментация перэфиров

Установленный Бартлетом и Хиаатом<sup>41</sup> факт, что  $\alpha$ -фенил- $\alpha$ -винил- или  $\alpha$ -алкиламещенные *трет.*-бутилперацетаты разлагаются значительно быстрее, чем незамещенное соединение, послужил объектом многочисленных исследований<sup>116-119</sup>. Как видно из табл. 7, изменение скорости распада в 100 000 раз, вызываемое  $\alpha$ -замещением, не может быть объяснено индуктивным влиянием пероксидной связи. Это должно означать, что происходит изменение механизма. Так как  $RG$  возрастает параллельно с радикальной стабильностью остатка  $R$ , Бартлет и Хиаат<sup>41</sup>

ТАБЛИЦА 7

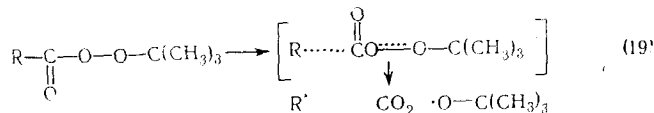
Скорость термолита перэфиров  $R-CO-OO-C(CH_3)_3$  в хлорбензоле

№ п.п.	R	$t_{1/2}$ 60°, мин.	$\Delta H^\ddagger$ , ккал/моль	$\Delta S^\ddagger$ , кал/град·моль	Ссылки на литературу
1	CH <sub>3</sub> —	500 000	38	17	41
2	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> —	210 000*	35,3	14	120
3	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> —	210 000*	35,0	13	120
4	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH—	10 000**	31,8	9	121
5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>2</sub> —	1 700	28,7	4	87,122
6	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—	300	30,6	13	122
7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH—CH <sub>2</sub> —	100	23,5	—6	41
8	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CH—	26	24,3	—1	41
9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C—	12	26,1	6	41
10	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C—	6	24,7	3	41
11	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>2</sub> =CH)CH—	4	23,0	—1	41

\* В нитробензоле.

\*\* В кумоле.

постулировали радикальную фрагментацию, при которой одновременно с расщеплением пероксидной связи происходит декарбоксилирование<sup>123</sup> (19). Если в переходном состоянии связь  $R\cdots C$  уже ослаблена, то тенденция к образованию  $CO_2$  и энергия мезомерии радикала  $R$  приводят к понижению энергии активации<sup>123</sup>. Во всех примерах, приведенных в табл. 7, были выделены 80—100%  $CO_2$  и типичные радикальные продукты, например ацетон, *трет.*-бутанол, димеры ( $R-R$ ) и *трет.*-бутиловый эфир ( $R-O$ -*трет.*-бутил). Индукционный распад исключался варьированием концентрации перэфира и добавлением ингибиторов.



Особенно интересным было параллельное снижение энергии активации и энтропии активации. Хотя линейные соотношения между параметрами активации следует рассматривать с большой осторожностью<sup>124</sup>, все же наблюдаемая здесь не совсем линейная зависимость может быть интерпретирована<sup>41,116</sup>. Энергия мезомерии радикала  $R$  может приводить к понижению энергии активации только в том случае, если  $\pi$ -электронная система радикала в переходном состоянии лежит в одной плоскости с перэфирной группировкой. При этом степени свободы вращения должны быть ограничены, что связано с понижением энтропии активации. Чем больше сопряжение системы в  $R$ , тем большее число степеней свободы вращения должно исчезать, например № 5 и 8 (табл. 7), и тем отрицательнее становится  $\Delta S^\ddagger$ . Энтропия активации перэфира пивалиновой

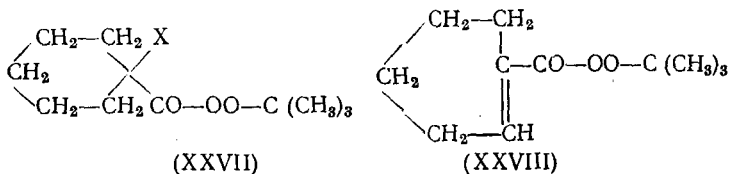
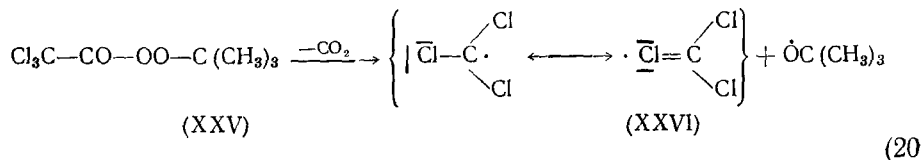
кислоты № 6 (табл. 7) была, как и следовало ожидать, нормальной, так как R не имеет  $\pi$ -электронной системы. Наблюдение кинетического изотопного эффекта для термоллиза  $\alpha$ -D-трет.-бутилперфенилацетата ( $k_H/k_D=1,17$ ) и, соответственно,  $\alpha$ -D-трет.-бутил- $\alpha$ -фенилперпропионата ( $k_H/k_D=1,14$ ) и небольшой вторичный изотопный эффект для  $\beta$ -D-трет.-бутил- $\alpha$ -фенилперпропионата ( $k_H/k_D=1,04$ ) также можно объяснить с помощью фрагментационного механизма<sup>125</sup>.

Вопрос о том, распадается ли сам трет.-бутилперацетат радикальным образом на фрагменты (19) или он при простом гомолизе пероксидной связи (11) образует сначала ацетоксирадикалы<sup>41</sup>, однозначно еще не решен. В то время как бензоилокси-радикалы можно уловить<sup>83</sup>, прямое доказательство ацетокси-радикалов пока еще не удавалось<sup>127,128</sup>, и механизмы различных реакций, которые до сих пор изображались через ацетокси-радикалы, могут быть опровергнуты<sup>129,130</sup>. Исследования кинетического изотопного эффекта также дали разноречивые результаты. Гольдштейн и Йошида определяли изотопные эффекты  $S^{12}/S^{13}$  и  $O^{16}/O^{18}$ , декарбокислирования трет.-бутилперацетата<sup>131</sup> и перекиси ацетила<sup>132</sup>, и установили, что расщепление пероксидной связи и декарбокислирование происходят одновременно. Однако совсем недавно было показано, что перекись дейтероацетила распадается с такой же скоростью, как и не меченое соединение, что можно расценить как аргумент против механизма фрагментации и в случае трет.-бутилперацетата<sup>125</sup>.

В случае перэфиров первичных и вторичных алкилкарбоновых кислот<sup>120,121</sup> также невозможно сделать четкое различие между гомолизом пероксидной связи и фрагментацией (см. № 2, 4, табл. 7), так как алкильные группы способны ускорять и обычный гомолиз благодаря их индуктивному эффекту. Монтгомери и Кордесу удалось повысить с 6 до 79% выход пропионовой кислоты при разложении трет.-бутилового эфира перпропионовой кислоты прибавлением 0,60 моль/л *n*-бутилмеркаптана, без заметного изменения *RG*. В этом случае ацилокси-радикалы улавливались хорошим донором водорода — меркаптаном<sup>126</sup>. Но отрицательный индуктивный эффект бензильного остатка трет.-бутилового эфира перфенилуксусной кислоты должен был бы замедлять простой гомолиз, тем самым здесь можно с уверенностью говорить о фрагментации.

Высокая скорость термоллиза трет.-бутилового эфира пертрихлоруксусной кислоты<sup>25</sup> ( $t_{1/2}$  60°=970 мин.,  $\Delta H^\ddagger=30,1$  ккал/моль,  $\Delta S^\ddagger=-9$  кал/моль·град<sup>41, 122</sup>) обусловлена мезомерией трихлорметильного радикала (XXVI).

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

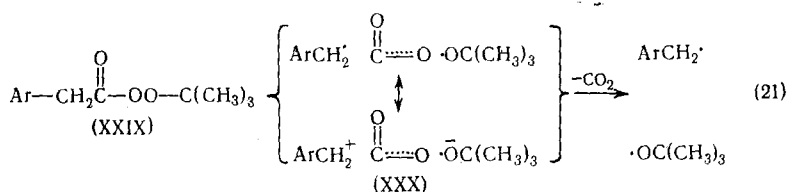


Трифторметильные радикалы не способны к такого рода мезомерии, связанной с расширением оболочки. Монозамещение хлором (XXVII, X=Cl) или бромом (XXVII, X=Br) в  $\alpha$ -положении также приводило в случае *трет.*-бутилового эфира перциклогексанкарбоновой кислоты (XXVII, X=H) к увеличению скорости термолита в 1,2 и соответственно в 2,8 раза, что говорит о фрагментации этих трех перэфиров<sup>133</sup>. *Трет.*-бутиловый эфир 1-циклогексанперкарбоновой кислоты (XXVIII) распадался лишь в три раза медленнее, чем насыщенное соединение<sup>133</sup>, хотя здесь, как и для перэфиров бензойной кислоты, следует ожидать разложения путем простого гомолиза пероксидной связи (11). Из энергии диссоциации C—H-связей следует, что фенильные и винильные радикалы более богаты энергией, нежели алифатические<sup>134</sup>.

#### 4. Полярный эффект при гомолитической фрагментации перэфиров

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

Соблюдение  $\sigma^{+}$ -соотношения, а не простого уравнения Гамметта, показало, что в переходном состоянии в бензильном положении появляется частичный положительный заряд, который может мезомерно стабилизироваться<sup>135</sup>. Тот факт, что значение  $\rho$  больше, чем полученное из скоростей гомолиза *трет.*-бутиловых эфиров замещенных пербензойных кислот<sup>97</sup> (VII), и, соответственно, *трет.*-бутилового эфира  $\beta$ -фенил- $\beta$ -метилпермасляной кислоты<sup>136</sup> (XLVII f), показывает, что оно не может быть истолковано индуктивной стабилизацией или дестабилизацией основного состояния. Так как в переходном состоянии гомолитического расщепления связи оба электрона связи еще спарены, можно объяснить возникновение парциальных зарядов участием полярных граничных формул (XXX) уравнение (21).



Полярные граничные формулы служат также для описания частично ионного характера гомеоплярных связей<sup>137</sup>. С растяжением таких связей связано повышенное разделение зарядов и вследствие этого увеличение дипольного момента независимо от того, ведет ли дальнейшее расщепление к ионам или радикалам. Это зависит только от энергии ионизации или, соответственно, от сродства к электрону радикалов, которые могут образоваться при полном разрыве связи. Предпосылкой к предложенному объяснению послужило то, что стабильность возникающих бензильных радикалов лишь в слабой степени обуславливается заместителями. Влияние заместителей на диссоциацию замещенных гексаарилэтанов<sup>138, 139</sup> не может служить для этого хорошим критерием, так

как стерические эффекты и дипольное отталкивание в димере может сильно влиять на степень диссоциации. Энергии связей замещенных бензилбромидов<sup>140</sup>, ионизационные потенциалы замещенных бензильных радикалов<sup>141</sup> и скорости реакций замещенных бензилбромидов с хлоридом хрома (II)<sup>142</sup> подтверждают, что заместители не изменяют в значительной степени стабильности бензильного радикала. Лишь заместители, которые обладают особым стабилизирующим радикалы действием, как, например, нитрогруппа, ведут, возможно, к отклонениям от  $\sigma^+$ -соотношения<sup>87, 143</sup> в уравнении (21). Во

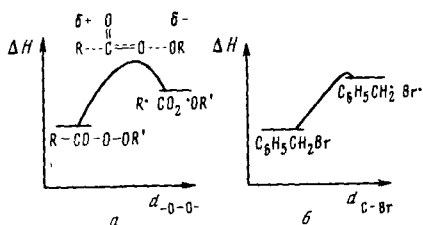


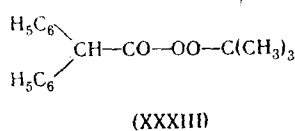
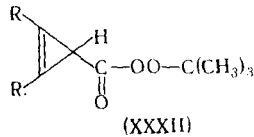
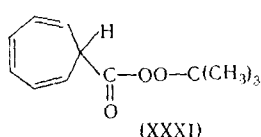
Рис. 1. Энергетическая диаграмма фрагментации перэфиров и пиролиза бензилбромида

: 3,8)<sup>87</sup>. Представляется желательным изучение других растворителей, так как этанол, возможно, занимает аномальное положение<sup>145</sup>.

Полярный эффект описанного типа не следует ожидать во всех радикальных реакциях; участие полярных граничных формул понижает энергетический уровень только в том случае, когда положительный и отрицательный парциальные заряды в переходном состоянии хорошо стабилизируются<sup>149</sup>. Кроме того, этот эффект должен сказываться только на стабильности переходного состояния, но не на стабильности отдельных радикалов; поэтому его можно ожидать только тогда, когда обратная реакция также обладает заметной энергией активации и должна преодолеть энергетический барьер. Это как раз имеет место при радикальной фрагментации перэфиров (рис. 1, а), так как обратная реакция соответствует присоединению радикалов к С=О-связи углекислоты.

Напротив, для термической диссоциации бензилбромида<sup>140</sup> (рис. 1, б) или его восстановления хлоридом хрома (II)<sup>142</sup> нельзя ожидать полярного эффекта, так как обратные реакции, рекомбинация двух радикалов и перенос лигандов от галогенидов тяжелых металлов на радикалы принадлежат к числу самых быстрых реакций в органической химии.

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



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

ТАБЛИЦА 8

Термолиз различных перэфиров R—CO—OO—C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в хлорбензоле<sup>145</sup>

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

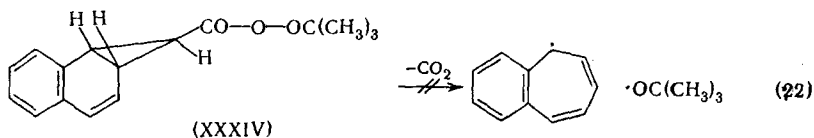
\* Под  $\Delta DE_{\text{рад.}}^*$  соответственно  $\Delta DE_{\text{ион.}}^*$  понимают изменение энергии делокализации π-электронов при переходе от исходного перэфира к радикалу R<sup>•</sup>, соответственно иону R<sup>+</sup> согласно расчету по простому методу ЛКАО Хюккеля<sup>145</sup>.

лишь «аллильный радикал»? По расчетам с помощью простого хюккелевского метода ЛКАО выигрыш в энергии делокализации при распаде (XXXIII) № 1 (табл. 8) на радикалы должен быть на 0,55 β больше, чем для № 2 (табл. 8). Если опять предположить частичное разделение зарядов в переходном состоянии, то циклопропенильный остаток значительно сильнее способствует его стабилизации. Энергия делокализации для циклопропенилкатиона на 1 β больше, чем для радикала, в то время как бензгидрильный катион и радикал одинаково стабильны. Более быстрый термолиз эфира дифенилциклопропенилперкарбонной кислоты (XXXII, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) № 3 (табл. 8) мог бы быть обусловлен дальнейшим повышением радикальной стабильности, однако отсутствие копланарности фенильных остатков затрудняет интерпретацию. Скорость фрагментации *трет.*-бутилового эфира 2,4,6-циклогептатриенперкарбонной кислоты (XXXI) № 4 (табл. 8) нельзя было точно измерить, так как в качестве побочной реакции наступал индуцированный распад (см. стр. 1424). Этот перэфир был во всяком случае более склонен к распаду, чем эфир циклопропенилперкарбонной кислоты (XXXII), что может быть обусловлено большим выигрышем энергии делокализации при образовании циклогептатриенильного радикала<sup>156</sup>.

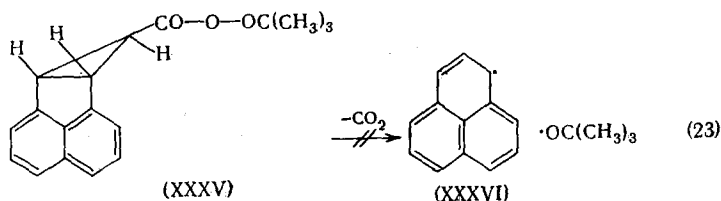
Интересно, что *трет.*-бутиловый эфир 2,3-бензнокрадиен-2,4-перкарбонной-7 кислоты (XXXIV)<sup>145</sup> распадается лишь ненамного быстрее, чем *трет.*-бутилперацетат. Это равным образом относится и к *трет.*-бутиловому перэфиру 7-Н-циклопроп (а)-аценафтиленкарбонной-7 кислоты (XXXV)<sup>145</sup>,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



должно было бы затруднять распад. Вероятно, происходит простой гомолиз пероксидной связи (11), хотя каждый раз выделяется более 93% CO<sub>2</sub>.



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



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

Разделение зарядов в переходном состоянии при фрагментации трет.-бутилового эфира 2,3-ди-*n*-пропилциклопропенилперкарбоновой кислоты (XXXII, R=*n*-пропил) может быть также доказано влиянием растворителя на *RG*. В пяти растворителях наблюдалась линейная зависимость между скоростью и значениями *E*, предложенными Димротом и Райхардтом<sup>111</sup> в качестве меры полярности растворителей (рис. 2). Значение для этанола выпадает из зависимости, что может быть вызвано

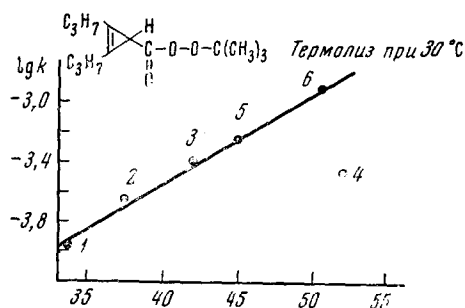


Рис. 2. Влияние растворителя на скорость распада трет.-бутилового эфира 2,3-ди-*n*-пропилциклопропенилперкарбоновой кислоты при 30°<sup>145</sup>: 1 — этилбензол, 2 — хлорбензол, 3 — бензонитрил, 4 — этанол, 5 — ацетонитрил, 6 — бензиловый спирт

сольватацией перэфиров<sup>157</sup>. Влияние растворителя нельзя объяснить конкурирующей ионной ориентацией (см. стр. 1428), так как в метанольном растворе отсутствуют дипропилциклопропенилметилловый эфир и, соответственно — для XXXI циклогептатриенилметилловый эфир.

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

функции.  $\alpha$ -Галоидэфиры ионизируются чрезвычайно быстро<sup>158</sup>. Большую реакционную способность  $\alpha$ -водородов в эфирах при таких реакциях радикального замещения, как, например, автоокисление<sup>34, 169</sup>, часто объясняют образованием стабилизированных радикалов, однако эта высокая реакционная способность наблюдается только при атаке электроотрицательных радикалов, но не, например, в реакциях с фенильными радикалами<sup>160</sup>.

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

стям распада больше чем в 10 000 раз. Можно с уверенностью сказать, что на этот ряд активности индуцированный распад не влияет решающим образом, так как изменение концентраций и растворителей, а также добавление стирола или акрилонитрила к растворителю лишь в малой степени изменяют скорость распада и выход  $\text{CO}_2$  (70—90%).

ТАБЛИЦА 9

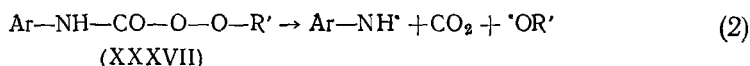
Период полураспада при термоллизе  $\alpha$ -замещенных трет.-бутилперацетатов  $\text{X}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$  в этилбензоле<sup>163</sup>

X	T, °C	$t_{1/2}$ , мин.	X	T, °C	$t_{1/2}$ , мин.
1. H—	70,5	45 000	8. <i>p</i> - $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	70,5	8
2. <i>p</i> - $\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	70,5	174	9. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{S}-$	40,0	440
3. 2,4-Дихлор- $\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	70,5	123	10. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{O}-$	40,0	86
4. <i>p</i> -Br- $\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	70,5	45	11. $\text{CH}_3-\text{O}-$	40,0	52
5. <i>p</i> -Cl- $\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	70,5	40	12. $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-$	40,0	39
6. $\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-$	70,5	26	13. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}-$	40,0	24
7. <i>p</i> - $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	70,5	16			

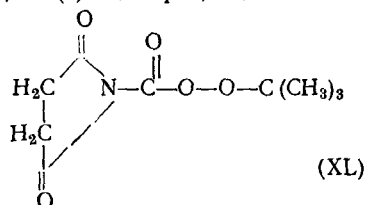
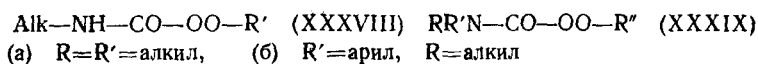
Большой период полураспада № 9 по сравнению с № 10 (табл. 9) свидетельствует о том, что склонность к распаду обуславливается полярным эффектом. Тиоэфирные группы стабилизируют радикалы в большей степени<sup>160</sup>, а ионы карбония в меньшей степени<sup>161, 162</sup>, чем эфирный кислород. Более высокие R для перэфиров № 10—13 (табл. 9) и влияние заместителей в примерах № 2—8 (табл. 9) также находятся в соответствии с действием полярного эффекта. Ацилокси-<sup>163</sup> и арилтио-группы<sup>163</sup> в  $\alpha$ -положении также ускоряют распад. Эти соединения являются превосходными низкотемпературными инициаторами.

### 5. Перэфиры угольной кислоты

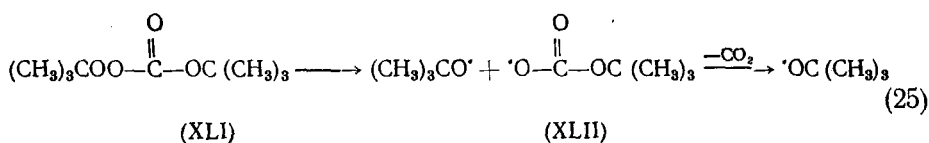
N-Арилзамещенные трет.-бутиловые или кумиловые эфиры (XXXVII) пероксикарбаминовой кислоты чрезвычайно склонны к распаду<sup>61, 62</sup>, что, как полагают<sup>61, 62</sup>, объясняется радикальной фрагментацией (24). В случае трет.-бутилового эфира N-фенилпероксикарбаминовой кислоты (XXXVII, Ag =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $t_{1/2}$  60° = 61 мин.) индуцированный распад нег, однако он появляется в случае  $\alpha$ -нафтильного соединения (XXXVII, Ag =  $\alpha$ -нафтил).



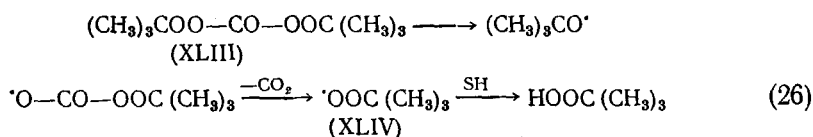
Была проведена полимеризация винилового мономера и в качестве главных продуктов образовались анилин, азо- и гидразобензол<sup>63, 164</sup>, а также продукты распада алкоксирадикалов. Заместители в бензольном кольце (XXXVII, Ag-замещ.- $\text{C}_6\text{H}_5$ ) проявляют полярный эффект ( $\rho = -2,2$  при 60° в толуоле)<sup>61, 62</sup>. Трет.-бутиловые эфиры моноалкилперкарбаминовых кислот (XXXVIII)<sup>63</sup> более стабильны, чем эфиры N, N-диалкил- (XXXIXa) или N-алкил-N-арил-дизамещенных перкарбаминовых кислот (XXXIX б)<sup>63, 65</sup>. Во всех случаях было доказано выделение  $\text{CO}_2$  и образование радикалов. Трет.-бутил-2,5-диоксо-1-пирролидинперформат (XL)<sup>65, 66</sup> разлагался, напротив, медленно, откуда был сделан вывод, что сукцинимидильные радикалы не стабилизированы. Фактически здесь уже происходит конкуренция между гомолизом и гетеролизом пероксидной связи (см. стр. 1432).



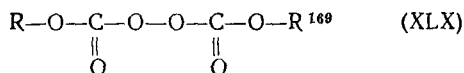
Ди-*трет*-бутил-монопероксикарбонат (XLI) разлагался в кумоле ( $\Delta H^\ddagger = 31,8$  ккал/моль и  $\Delta S^\ddagger = 7,1$  кал/моль·град<sup>167</sup>), по-видимому с простым расщеплением пероксидной связи на стадии, определяющей *RG* (25). Вторичное декарбоксилирование вызывает образование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



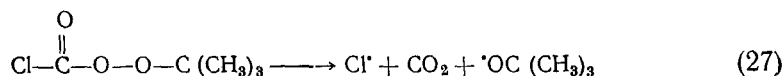
Другие диалкилмонопероксикарбонаты<sup>64, 165-167</sup> вели себя аналогично. По-видимому, диалкилдипероксикарбонаты, например (XLIII) также разлагаются путем простого гомолиза пероксидной связи<sup>64, 166, 168</sup> (26)



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



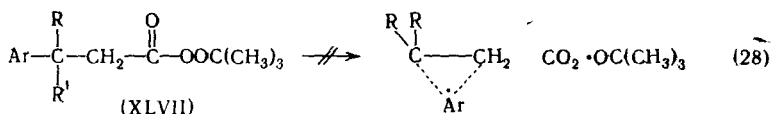
Малый период полураспада хлормуравьиного эфира гидроперекиси *трет*-бутила (XLVI) ( $t_{1/2, 60^\circ} = 104$  мин.;  $\Delta H^\ddagger = 29,1$  ккал/моль;  $\Delta S^\ddagger = 10,5$  кал/моль·град)<sup>44</sup>, опять-таки объясняется гомолитической фрагментацией, в пользу чего свидетельствуют также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



В полярных растворителях, во всяком случае, имела место конкуренция с ионным распадом (см. стр. 1432) или с простым сольволизом. Эфир вызывал индукционный распад<sup>44</sup>.

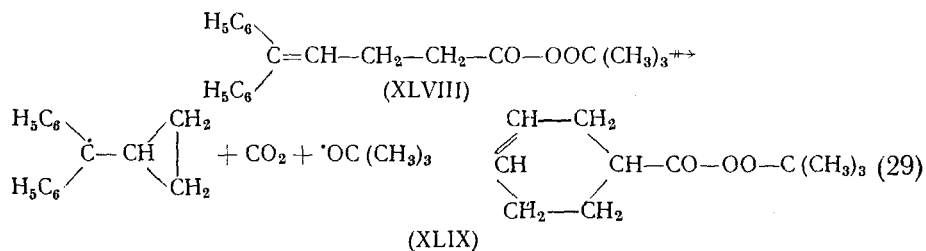
### 6. Об участии соседних групп при гомолитической фрагментации перэфиров

Сильное кинетическое влияние  $\alpha$ -заместителей в эфирах перкарбоновых кислот (см. табл. 7 и 9) вызвало вопрос о том, могут ли и  $\beta$ -заместители, как это известно для реакций ионизации, способствовать ускорению радикальной фрагментации. Арильные остатки в  $\beta$ -положении к карбоксильной группе не оказывали влияния на скорость распада <sup>136, 170, 171</sup>, *Трет.*-бутиловые перэфиры  $\beta$ -фенилпропионовой (XLVIIa),  $\beta$ -антрацен-9-пропионовой (XLVIIb),  $\beta$ -фенилмасляной (XLVIIc),  $\beta$ -фенилизовалериановой (XLVIId) и  $\beta, \beta, \beta$ -трифенилпропионовой (XLVIIe) кислот распадались с почти равной *RG* ( $k_1 = 1,66 - 2,80 \cdot 10^{-4}$  сек<sup>-1</sup> при 120° в ароматических растворителях;  $\Delta H^\ddagger = 34 - 35$  ккал/моль;  $\Delta S^\ddagger = 12 - 14$  кал/моль·град) <sup>136, 170, 171</sup>, и лишь немногим быстрее, чем *трет.*-бутилперацетат. Замещенные *трет.*-бутиловые эфиры  $\beta$ -фенилперизовалериановой кислоты (XLVII f) также почти не отличаются от него. Понижения влияния заместителей от пербензоатов к эфирам  $\beta$ -арилперизовалериановых кислот (XLVII f) следовало ожидать в связи с большим удалением заместителя от реакционного центра. Влияние  $\beta$ -арильных остатков (28), таким образом, исключается, хотя продукты распада *трет.*-бутиловых эфиров  $\beta$ -арилперизовалериановых (XLVII f) <sup>172, 173</sup> и  $\beta, \beta, \beta$ -трифенилперпропионовой кислот были большей частью изомеризованы <sup>174</sup>.

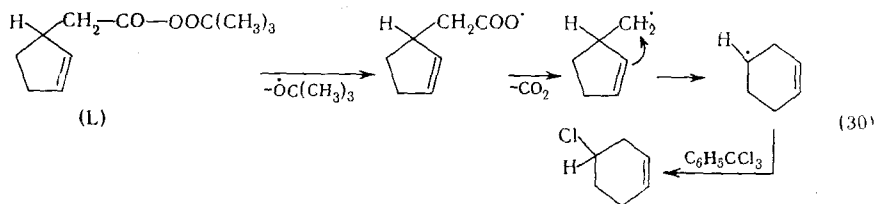


- (a)  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$   
 (b)  $\text{Ar} = 9\text{-C}_{14}\text{H}_9$ ,  $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$   
 (c)  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{H}$   
 (d)  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$   
 (e)  $\text{Ar} = \text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$   
 (f)  $\text{Ar} = \text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$

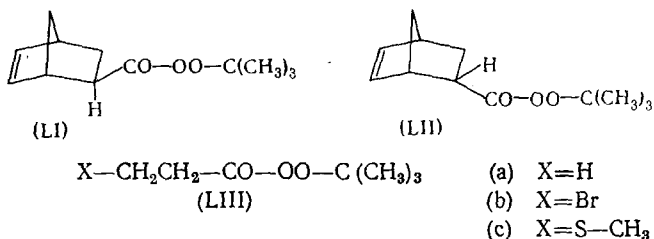
Винильные группы в  $\beta$ -положении к карбоксильной группе перэфиров также не влияют на скорость их распада. Скорость термолита *трет.*-бутилового эфира 4,4-дифенилпентен-3-перкарбоновой-1 кислоты была лишь на 10% выше, чем для соответствующего насыщенного перэфира. В кумоле или в присутствии гидроксида трибутиллова было выделено только 1 и соответственно 5% циклопропилдифенилметана <sup>175</sup>. *Трет.*-бутиловые эфиры циклогексен-4-перкарбоновой (XLIX) и  $\Delta^2$ -циклопентенилперуксусной (L) кислот разлагались лишь при температуре выше 130°, хотя из последнего, в результате радикальной миграции винильной группы, образуется в кумоле 47% циклогексена, а в бензотрихлориде — 30% 4-хлорциклогексена <sup>176</sup>.



При термоллизе *трет.*-бутиловых эфиров *экзо*- и *эндо*-бицикло-[2, 2, 1] гепт-5-ен-2-перкарбоновых кислот (LI) и (LII) также не имело места влияние соседних групп через двойную связь. Оба перэфира распадались с такой же скоростью, как и соответствующие насыщенные соединения или *трет.*-бутиловый эфир циклогексанперкарбоновой кислоты<sup>177-179</sup>.



Атомы галоида в  $\beta$ -положении могут облегчать радикальное замещение<sup>180-183</sup>. Термоллиз *трет.*-бутилового эфира  $\beta$ -бром-перпропионовой кислоты (LIIIb) протекал, однако, без ускорения<sup>184</sup>. С другой стороны, Монтомери и Кордес<sup>126</sup> при разложении *трет.*-бутиловых эфиров  $\beta$ -замещенных перпропионовых кислот (LIII, X=H, F, Cl, Br, I, CH<sub>3</sub>S) обнаружили продукты, которые образуются при расщеплении двух, и соответственно трех связей O—O; C—CO; X—C). Термоллиз (LIIIc) протекал в 5 раз быстрее, чем (LIIIa), и прибавление *n*-бутилмеркаптана не сказывалось ни на *RG*, ни на выходе  $\beta$ -метилтипропионовой кислоты, CO<sub>2</sub> или этилена. Так как, кроме того, среди продуктов не был обнаружен метилэтилсульфид, для LIIIc следует иметь в виду возможность одновременного расщепления трех связей на стадии, определяющей *RG*.



## 7. Одновременное расщепление нескольких связей

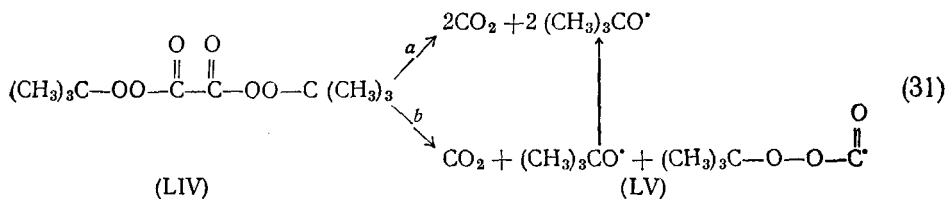
Ярко выраженная тенденция к выделению CO<sub>2</sub> является движущей силой радикальной фрагментации перэфигов. Исходя из этого, Бартлетт исследовал вопрос о том, может ли одновременное образование нескольких молекул CO<sub>2</sub> вызывать дальнейшее понижение энергии активации.

ТАБЛИЦА 10

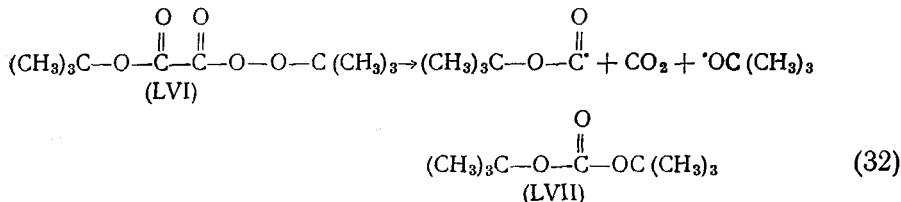
Кинетика термического распада перэфира  
R—O—CO—CO—O—O—C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в бензоле<sup>92, 185, 186</sup>

R	$k_{отц}$ , 45°	$\Delta H^\ddagger$ , ккал/моль	$\Delta S^\ddagger$ , кал/град·моль
1. (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—O—	20,0	25,6	5,1
2. (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—	60	24,0	2,5
3. <i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —CH <sub>2</sub> —	5,2	26,2	4,6
4. C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —	3,5	26,9	6,0
5. C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>2</sub> —	2,8	26,6	4,5
6. <i>p</i> -NO <sub>2</sub> CH <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —CH <sub>2</sub> —	1,0	27,9	6,8

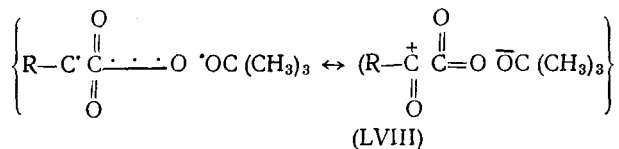
Действительно, ди-*трет.*-бутилпероксат (LIV) в бензоле или кумоле распадается исключительно быстро (период полураспада 6,8 мин. при 60°) (№ 1, табл. 10) с количественным образованием 2 молей CO<sub>2</sub> и продуктов, образующихся из двух *трет.*-бутоксикарадикалов (31)<sup>185</sup>. Образование *трет.*-бутилпероксикарбонильного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



С другой стороны, позднее было установлено, что эфиры моно-*трет.*-бутилпероксищавелевой кислоты (например, LVI) распадаются с близкими скоростями при почти идентичных параметрах активации<sup>186</sup> (табл. 10, №№ 2—6). Ди-*трет.*-бутиловый эфир монопероксищавелевой кислоты (LVI) (табл. 10, № 2) пиролизуется в 3 раза быстрее<sup>187</sup> с фрагментацией лишь двух связей (32). При этом в кумоле происходит образование 1,5 молей CO<sub>2</sub> на 1 моль перэфира и 0,4 моля ди-*трет.*-бутилкарбоната (LVII) на 1 моль перэфира. Последний является продуктом первичной рекомбинации радикалов. В случае распада в присутствии галвиноксидов (XVI) продукт (LVII) образуется с тем же выходом, хотя выход CO<sub>2</sub> понижается до 1 моля на моль перэфира<sup>187</sup>:



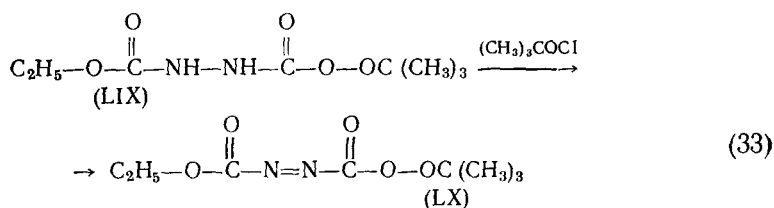
Большую склонность этого перэфира к распаду, вероятно, обуславливает стабильность образующихся в уравнениях (31) и (32) ацильных радикалов<sup>188</sup>, а не одновременная фрагментация нескольких связей (31a), путь, имеющий, по-видимому, очень неблагоприятную энтропию активации. Полярный эффект (см. разд. IV, 4) также должен способствовать распаду, так как ацильные остатки способны частично нейтрализовать положительный заряд (LVIII). В пользу этого говорит относительная реакционная способность соединений 3, 5 и 6 в табл. 10.



Недавно было высказано предположение, что одновременное расщепление нескольких связей является причиной хемилюминесценции при разложении полухлорида *трет.*-бутилпероксищавелевой кислоты в присутствии сенсibilизаторов<sup>189-191</sup>.

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

шей частью по индуцированному радикально-цепному пути<sup>105</sup>. Но когда этот эфир при  $-96^\circ$  был окислен *трет*-бутилгипохлоритом в хлороформе до азозэфира (LX) и затем медленно нагрет, то уже при  $-45^\circ$  начиналось выделение  $\text{CO}_2$  и азота, сопровождающееся обесцвечиванием добавленного гальвиноксидила (XVI)<sup>105</sup>. Можно ли объяснить в этом случае высокую склонность к распаду расщеплением нескольких связей — пока не ясно.

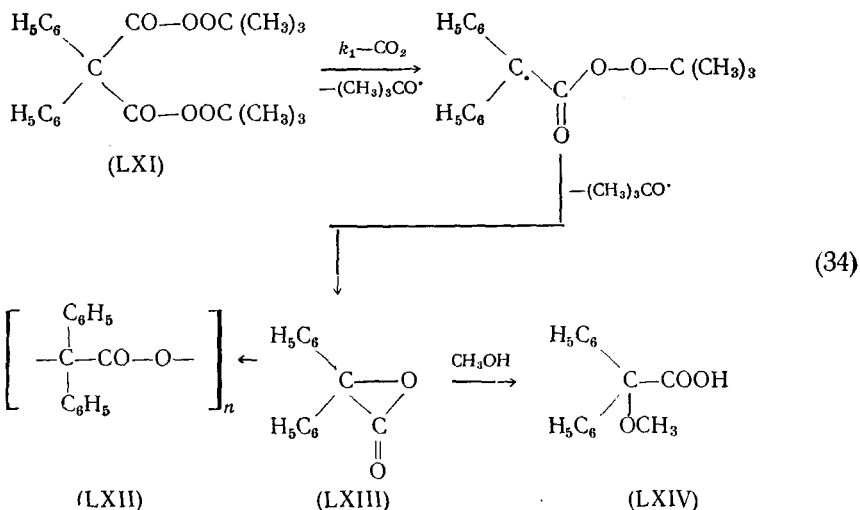


### 8. Новый тип индуцированного распада

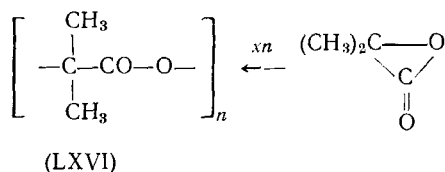
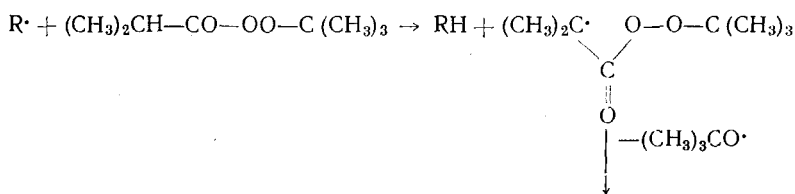
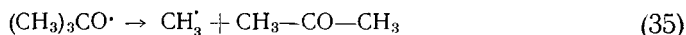
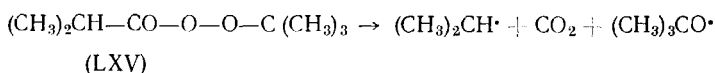
Барлетт и Гортлер подвергли термоллизу ди-*трет*-бутилпероксималонат (LXI), чтобы выяснить, может ли в этом случае вследствие двойного декарбоксилирования образовываться дифенилкарбен<sup>117, 121</sup>. В кумоле распад протекал строго по I порядку ( $t_{1/2} = 14,6$  мин. при  $59^\circ$ ;  $\Delta H^\ddagger = 25,8$  ккал/моль;  $\Delta S^\ddagger = 4,8$  ккал/моль·град). Однако наблюдалось образование лишь одного моля  $\text{CO}_2$  на моль перэфира. При термоллизе в циклогексане не происходило образование 7,7-дифенилноркарана; 90% обоих *трет*-бутоксильных остатков было выделено в виде *трет*-бутанола и ацетона. Остаток состоял из полимерной бензиловой кислоты (LXII) (выход 96%), которая была идентична полученной автоокислением дифенилкетена. Предложен механизм распада, предполагающий на второй стадии образование путем внутримолекулярной  $S_R2$ -реакции пероксидного кислорода  $\alpha$ -лактона (LXIII), который спонтанно полимеризуется в полиэфир (LXII)<sup>117, 121</sup>.

Предположение о промежуточном образовании  $\alpha$ -лактона подтверждается реакциями распада в метаноле, при которых образуется  $\alpha$ -метоксидифенилуксусная кислота (LXIV).

Протекание внутримолекулярной  $S_R2$ -реакции с пероксидной связью уже неоднократно предполагалось<sup>192–194</sup>, и автоокисление дифенилкетена могло бы протекать аналогичным образом<sup>121</sup>.



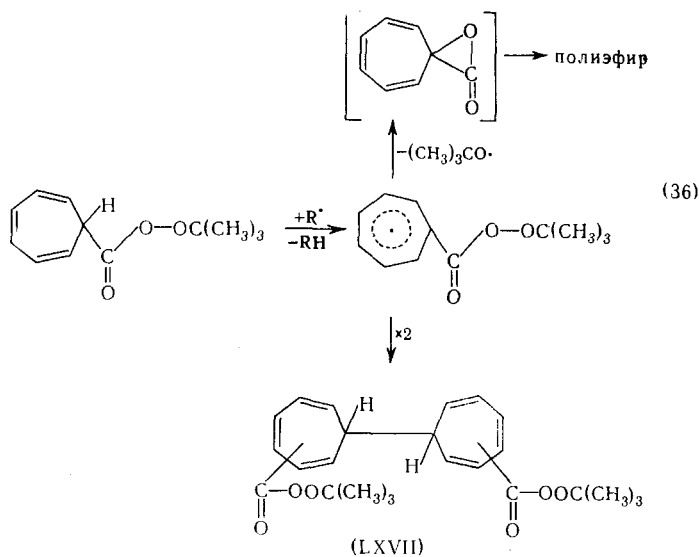
Милос и Голубович при распаде чистого *трет.*-бутилового эфира пер-изомасляной кислоты (LXV) получили 76% полиэфира (LXVI)<sup>195</sup>. Однако при термоллизе разбавленного бензольного или кумольного раствора выход полиэфира составлял лишь 14%, и соответственно 7%<sup>121</sup>. Бартлет предложил для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



Такого распада следует ожидать в том случае, когда радикал попадает в окружение, где самым подвижным атомом Н является  $\alpha$ -водород перэфира. Этот вид распада является также конкурирующей реакцией для быстро фрагментирующихся перэфиров, так как все факторы, повышающие скорость фрагментации, увеличивают также реакционную способность  $\alpha$ -водородного атома. В соответствии с этим при распаде чистого *трет.*-бутилового эфира пердифенилуксусной кислоты (XXXIII) наблюдалось образование 15% полиэфира и только 60%  $\text{CO}_2$ , в то время как в кумоле выделялось 90%  $\text{CO}_2$ <sup>121</sup>. Чрезвычайно лабильный *трет.*-бутиловый эфир 2,4,6-циклогептатриенперкарбонной кислоты (XXXI) в хлорбензоле также давал довольно большое количество полиэфира, так что выделялось лишь 25—40%  $\text{CO}_2$ <sup>145</sup>. Напротив, в циклогептатриене, который сам может быть донором водорода, выделялось уже 82%  $\text{CO}_2$ <sup>145</sup>. После проведенного при 25° в хлорбензоле термоллиза, кроме того, спектроскопически было доказано, что с выходом 10% образуется значительно более стабильный полиэфир. Вероятно, речь идет о димерном соединении (LXVII), которое, будучи перэфиром винилкарбонной кислоты<sup>146-148</sup>, распадалось лишь при температуре выше 100° с образованием  $\text{CO}_2$ <sup>145</sup>.

В соответствии с этим Бартлет установил, что *трет.*-бутиловые эфиры,  $\alpha$ , $\beta$ -или  $\gamma$ -циклогептатриенперкарбонной кислоты являются очень стабильными соединениями<sup>196</sup>.



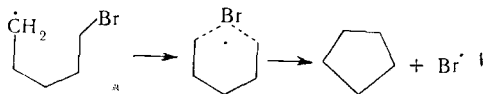


1. Гомолиз O—O-связи является, по-видимому, первичным актом при термическом разложении *tert*-бутиловых перэфиров  $\beta$ -триметилсилилпропионой<sup>251</sup> и  $\beta$ -триэтилгермилпропионой<sup>252</sup> кислот. Возникающие при этом ацилокси-радикалы способны декарбоксилроваться, давая радикалы  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\cdot$  и  $\text{Et}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\cdot$ . Последний радикал может распадаться с образованием этилена и триэтилгермил-радикала, судьба которого окончательно не выяснена. Механизм распада этих перэфиров близок к механизму разложения *tert*-бутилперпропионата, т. е. введение в молекулу последнего триметилсилильной и триэтилгермилной группы существенно не отражается на механизме распада. Реакция перэфира  $\beta$ -триэтилгермилпропионой кислоты с тетраэтилолом приводит к аномально низким выходам  $\text{CO}_2$  и метана, что указывает на ее скрыторадикальный механизм<sup>252</sup>. Аналогично проходит реакция *tert*-бутилпербензоата с тетраэтилолом<sup>272</sup>. Напротив, в среде  $\text{Et}_4\text{Ge}$  и  $\text{Et}_4\text{Si}$  декарбоксилируется более половины бензоилокси-радикалов. С гексаэтилдистаннаном *tert*-бутилпербензоат реагирует аналогично диацильным перекисям.

Возможность индуцированного распада перэфиров отмечена в работах<sup>273–275</sup>.

Разложение *tert*-бутиловых перэфиров *цис*- и *транс*- $\alpha$ -метил- и  $\alpha$ -фенилкоричных кислот (кумол, циклогексан,  $110^\circ$ ) проходит с первичным разрывом O—O-связи<sup>256</sup>. Возникающие ацилокси-радикалы преимущественно декарбоксилируются, генерируя замещенные винил-радикалы. Последние отрывают H от среды, образуя  $\beta$ -метил- и  $\beta$ -фенилстиролы. Соотношение *цис*- и *транс*-олефинов при этом одинаково для обоих стереоизомерных перэфиров. Это показывает, что равновесие между замещенными *цис*- и *транс*-винил-радикалами устанавливается быстрее, чем происходит реакция радикалов с растворителем. Аналогичные результаты были получены и для перэфиров *цис*- и *транс*- $\alpha,\beta$ -диметилкоричных кислот (см. обзор<sup>147</sup>). Напротив, при разложении в тех же условиях перэфиров *цис*- и *транс*- $\alpha$ -бромкоричных кислот соотношение *цис*- и *транс*-олефинов оказалось различным: выход *цис*-олефина из *транс*-перэфира много выше, чем из *цис*-перэфира<sup>257</sup>. Авторы предлагают схему, согласно которой возникающие при гомолизе O—O-связи ацилокси-радикалы взаимодействуют с растворителем без образования свободных винил-радикалов. Это различие обусловлено, по-видимому, большей стабильностью  $\alpha$ -бромцианмилокси-радикала по сравнению с  $\alpha$ -метилцианмилокси-радикалом.

Распад *tert*-бутиловых перэфиров гексановой и 6-бромгексановой кислот (циклогексан,  $106^\circ$ ) подчинялся кинетическому уравнению 1 порядка с константами соответственно  $1,44 \cdot 10^{-5}$  и  $1,37 \cdot 10^{-5}$  сек<sup>-1</sup> и приводил к образованию продуктов сходного состава<sup>276</sup>. В продуктах разложения бромзамещенного перэфира не найдено циклопентана; авторы делают вывод, что реакция не имела места.

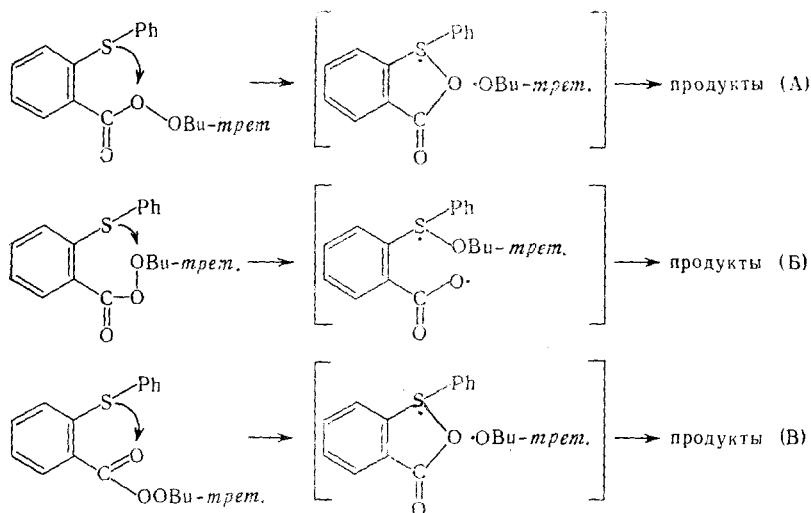


В ряде работ определены активационные параметры гомолиза перэфиров: мезо-ди-*трет*-бутилперокси-2,3-дифенилсукцината<sup>250</sup>, моно- и ди-*трет*-бутилперэфиров диметилмалоновой кислоты<sup>249</sup>, перэфиров алкокси- и арилоксиалкановых кислот<sup>275</sup>, циклического перэфира  $\beta$ -метил- $\beta$ -фенил- $\beta$ -пероксипропиолактона<sup>271</sup>, а также перэфиров некоторых ненасыщенных кислот<sup>238,273,274</sup>. В работе<sup>262</sup> приведены периоды полураспада *трет*-алкиловых перэфиров фуран- и 5-метилфуранкарбоновой-2 кислот (хлорбензол, 110 и 120°). Разложение этих перэфиров подчиняется уравнению I порядка.

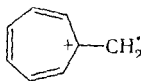
Гомолитический характер распада перэфиров на основе гидроперекисей циклогексана подтвержден продуктами их взаимодействия с солями закисной ртути<sup>277-279</sup>, а также их способностью инициировать цепное свободнорадикальное декарбоксилирование ацетата окисной ртути<sup>280</sup>.

2. В работе<sup>239</sup> показано, что введение в ароматическое ядро *трет*-бутилпербензоата электронодонорных заместителей (Cl, MeO) увеличивает скорость распада перэфиров за счет повышения электронной плотности у перекисной группы. Электроноакцепторные заместители (нитрогруппа), напротив, уменьшают скорость распада перэфиров. Незамещенные кумилперакрилат и -перметакрилат распадаются гораздо быстрее, чем соответствующие *p*-хлор-, *p*-бром- и *p*-нитрозамещенные перэфиры<sup>273</sup>, причем стабильность *p*-замещенных перэфиров увеличивается в ряду:  $\text{Br} < \text{Cl} < \text{NO}_2$ . Распад перечисленных перэфиров проходит по мономолекулярному механизму.

Недавно Фишер и Мартин<sup>281</sup> показали, что разложение *трет*-бутилового перэфира *o*-фенилмеркаптобензойной кислоты идет преимущественно по механизму (А), тогда как механизмы (Б) и (В) менее вероятны:



3. *Трет*-бутилпертрифенилацетат распадается в ацетонитриле при 25° более чем в 40 раз быстрее ( $k = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ ) *трет*-бутилпердифенилацетата; выход  $\text{CO}_2$  составляет 95—98%<sup>247</sup>. Это свидетельствует в пользу гомолитической фрагментации перэфира. В тех же условиях борофторид *трет*-бутилпертропилияцетата распадается в 2700 раз быстрее, чем *трет*-бутилперфенилацетат<sup>282</sup>. Характер продуктов разложения, а также наличие индуцированного распада при повышении концентрации перэфира указывают, что и в этом случае происходит гомолитическая фрагментация перэфира, а не его гетеролитический распад. В пользу этого вывода говорит и значительно большая стабильность радикала



по сравнению с бензил-радикалом.

Разложение *трет*-бутилперпивалата и его полностью дейтерированного аналога (хлорбензол, 60—74°) описано в работе<sup>283</sup>. Изотопный эффект этой реакции очень мал ( $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1,02$ ), что также может быть объяснено гомолитической фрагментацией перэфира.

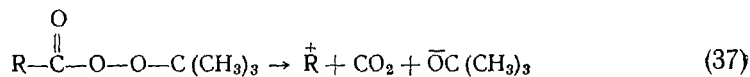
4. Распад *трет*-бутилового перэфира *p*-метилмеркаптофенилуксусной кислоты (хлорбензол, этилбензол, 90°) идет медленнее ( $k=10,7-16,7 \cdot 10^{-4}$  сек<sup>-1</sup>), чем разложение перэфира *p*-метоксифенилуксусной кислоты<sup>284</sup>. Скорости распада обоих перэфиров подчиняются  $\sigma^+$ -соотношению. Авторы объясняют такое различие скоростей распада полярным эффектом в переходном состоянии термоллиза.

5. Взаимодействие пероксидкарбонатов с диметиланилином см.<sup>285,286</sup>. Окисление ароматических соединений пероксидкарбонатами в присутствии катализаторов Фриделя—Крафтса описано в работах<sup>287-292</sup>. Термическое разложение пербензоилалкил-(арил)-карбонатов см.<sup>293,294</sup>. Обзор реакций пероксидкарбонатов и пероксикарбаматов в жидкой фазе дан в работе<sup>295</sup>. (Дополнение редактора.)

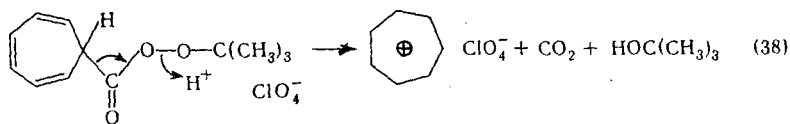
## V. ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКИЙ РАСПАД ПЕРЭФИРОВ

### 1. Ионная фрагментация перэфиров

Переходное состояние при гомолитической фрагментации перэфиров является сильно поляризованным<sup>87</sup> (см. стр. 1415); таким образом, кажется возможной ионная фрагментация как граничный случай (37). Однако отсутствие метилового и, соответственно, циклопропенилметилового эфиров при разложении *трет*-бутилового эфира 2,4,6-циклогептатриенкарбоновой кислоты (XXXI) и *трет*-бутиловых эфиров 2,3-дипропил-, соответственно 2,3-дифенилциклопропенилперкарбонатов кислот (XXXII) в метаноле<sup>145</sup> делает ее невозможной (см. стр. 1416).

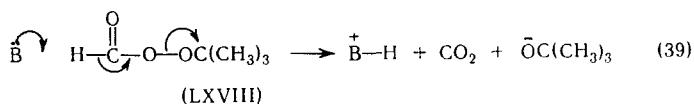


Но если эти перэфиры обработать хлорной кислотой при -20°, то образуются CO<sub>2</sub>, *трет*-бутанол и тропиллий, или соответственно циклопропенилперхлорат<sup>145, 197, 198</sup>, что лучше всего объясняется ионной фрагментацией (38). Вследствие такой чувствительности к кислотам возникла необходимость проводить синтезы этих перэфиров в присутствии избытка основания<sup>145, 197</sup>. *Трет*-бутиловые эфиры муравьиной, *p*-хлорфеноксиуксусной, 5-эзо-бицикло-[2,2,1]-гептен-1-карбоновой (L1) и ди-*p*-аназилуксусной кислот в этих условиях не выделяли CO<sub>2</sub><sup>145</sup>.



В одном случае была описана гетеролитическая фрагментация (37), катализируемая основанием. Распад *трет*-бутилового эфира надмуравьиной кислоты (LXVIII) катализировался пиридином<sup>199</sup>. В то время как при 140° распад, катализируемый основаниями, сопровождается гомолитическим распадом<sup>101</sup> (см. стр. 1408), при 90° удается полностью подавить последний<sup>199</sup>. Скорость линейно возрастала с полярностью растворителя<sup>199-201</sup>, если в качестве меры полярности использовались значения  $E_T$  Димрота<sup>111</sup> или  $\chi_R$  Брокера<sup>201</sup>. Природа катализирующего основания не влияет на эту зависимость<sup>202</sup> и бренстедтовский закон катализа выполняется для всех примененных оснований, даже для триэтиламина и 2,6-лутидина; это показывает, что на основной катализ не влияют стерические препятствия<sup>202</sup>. В хлорбензоле и *n*-гептане при 90° *трет*-бутиловый эфир дейтеропермуравьиной кислоты при катализе пиридином распадался в 4,1 раза медленнее, чем не меченное соединение<sup>202</sup>. В ацетонитриле LiClO<sub>4</sub> вызывал положительный солевой эф-

фект<sup>202</sup>. Эти факты были объяснены фрагментацией в соответствии с уравнением (39).

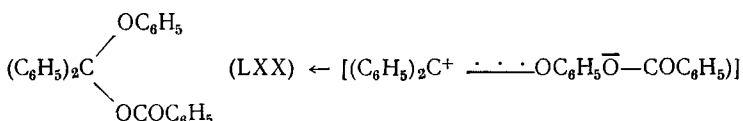
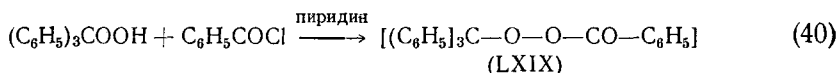


При замораживании разбавленного раствора этого перэфира и пиридина в ксилоле фрагментация протекала неожиданно быстро уже при  $-70^\circ$  и следовала I порядку по перэфиру<sup>203</sup>. Предполагали, что это вызывается высокой концентрацией основания и эфира в жидких включениях кристалла. При этих условиях изотопный эффект H/D равнялся 9<sup>203</sup>.

## 2. Распад перэфиров по Криге

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

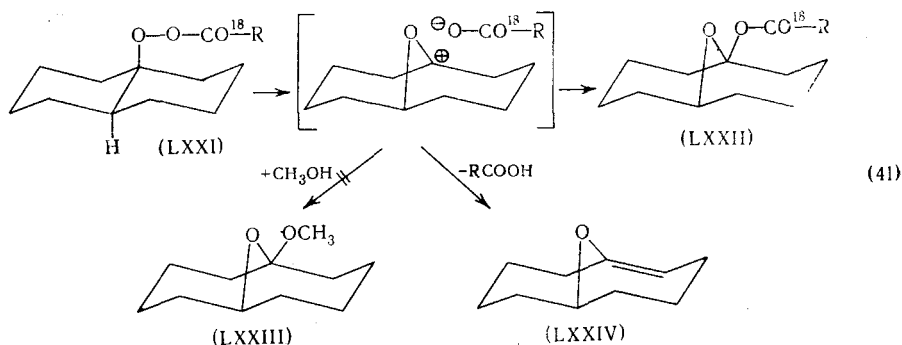
Позднее Криге объяснил этот результат гетеролитическим распадом промежуточно образовавшегося тритилпербензоата (LXIX) по уравнению (40)



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

Открытие ионного расщепления перэфиров, которое было использовано Коппе и Хольцманом для синтеза производных циклодекана<sup>206</sup> и дало возможность осуществить успешный синтез циклодеканола<sup>43</sup>, привело к заключению, что хотя образование радикалов из эфиров перкислот в принципе возможно, в общем преимущественно имеет место ионный распад<sup>5</sup>. *Транс*-9-декалилпертрихлорацетат (LXXIc) не был получен, *p*-нитробензоат (LXXId) может быть получен в чистом виде лишь в очень мягких условиях; он разлагается значительно быстрее пербензоата (LXXIa) и даже перацетата (LXXIb)<sup>207</sup>. Скорость изомеризации увеличивается с ростом полярности растворителей, но даже в метаноле главным продуктом является бензоат 1,6-эпоксидциклодекана-1-ола (LXXIIa), а не метиловый эфир (LXXII). На основании этих опытов Криге сделал вывод, что причиной изомеризации является «сильная полярность пероксидной связи, крайним (не достигаемым) состоянием которой было бы образование бензоатиона и катиона, который нес бы положительный заряд на кислороде».

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



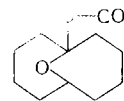
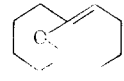
Влияние силы кислоты и природы растворителя Криге считал главным критерием процесса ионизации. Вследствие образования продуктов сольволиза он принял, однако, «что бензоат-ион не отделяется полностью и что перегруппировка происходит в молекуле эфира». Такое описание протекания реакции через ионизацию без диссоциации ионов, которое соответствует современному понятию внутренних ионных пар<sup>208</sup>, было полностью подтверждено позднейшими количественными исследованиями Бартлетта<sup>209</sup>, Георинга<sup>210</sup> и Денни<sup>211</sup>.

Скорость разложения (LXXIa) следует I порядку и слабо ускоряется кислотами<sup>209, 210</sup>.

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

ТАБЛИЦА II

Продукты термоллиза *транс*-9-декалилперфенил-ацетата в различных растворителях в моль/моль перэфира<sup>43</sup>

Продукт	90° (в этил-бензоле)	[50° $\leftrightarrow$ 20°] (в ацетонитриле)
	0,03	0,38
	—	0,17
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> COOH	0,05	0,21
9-Декалол	0,46	0,12
2- <i>n</i> -Бутилциклогексанон	0,06	0,16
Δ <sup>9</sup> -10-Окталин	0,17	—
CO <sub>2</sub>	0,79	0,12
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,29	0,07

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

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

ионной паре становится еще более очевидной при разложении *транс*-декалил-9-пербензоата (LXXIa), меченного O<sup>18</sup> в карбонильной группе. Свыше 98% изотопного кислорода осталось, по-прежнему, в карбонильной группе соединения (LXXIIa)<sup>211</sup>. Аналогичные результаты известны для типичных процессов с участием ионной пары в случае тозилат-<sup>208</sup> и бензоат-сольволиза<sup>213</sup>.

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

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

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

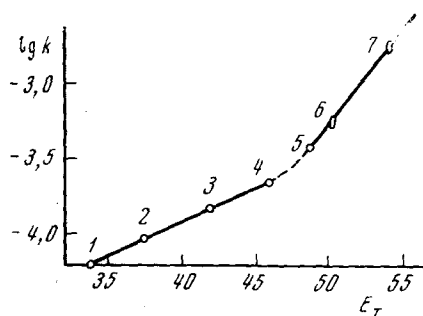


Рис. 3. Зависимость скорости разложения *транс*-9-декалилперфенилацетата от растворителя<sup>43</sup>: 1 — этилбензол, 2 — хлорбензол, 3 — бензонитрил, 4 — ацетонитрил, 5 — изопропанол, 6 — *n*-бутанол, 7 — метанол

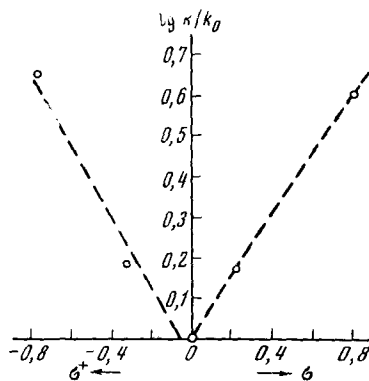


Рис. 4. Соотношение Гамметта для термоллиза замещенных *транс*-декалил-9-перфенилацетата в ацетонитриле при 50,6°<sup>43</sup>

В неполярном этилбензоле образуются 9-декалол, 2-*n*-бутилкетон, CO<sub>2</sub>, окталин и другие продукты<sup>43</sup>, типичные для гомолитического распада и образующиеся (также) при действии солей двухвалентного железа на *транс*-9-декалингидроперекись<sup>214</sup>. Напротив, при разложении в ацетонитриле удалось выделить немного более 27% CO<sub>2</sub> и, главным образом, типичные продукты гетеролитического распада<sup>43</sup>. При разложении в метаноле CO<sub>2</sub> не обнаружено.

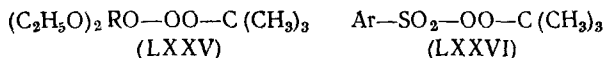
Как при разложении *трет*-бутилперэфиров, так и в случае декалингидроперекиси при переходе от эфира бензойной кислоты к эфиру фенилуксусной кислоты скорость гомолиза повышается, тогда как скорость ионизации изменяется незначительно.

Пербензоат (LXXIa) распадается в метаноле при 40° со скоростью  $k_1 = 3,40 \cdot 10^{-4}$ /сек<sup>209</sup>, для перфенилацетата (LXXIf)  $k_1 = 2,43 \cdot 10^{-4}$ /сек<sup>43</sup>. Зависимость скорости разложения *транс*-декалил-9-перфенилацетата (LXXIf) от растворителя представлена на рис. 3. В пользу изменения механизма говорит также и тот факт, что крутизна кривой на графике соотношения  $\lg k/E_T$ <sup>111</sup> различна в гомолитической и гетеролитической области<sup>43</sup>. В метаноле в качестве побочной реакции происходит сольволиз метилового эфира фенилуксусной кислоты. В растворе ацетонитрила электронодонорные и электроноакцепторные заместители вызывают разложение в соответствии с уравнением Гамметта.

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

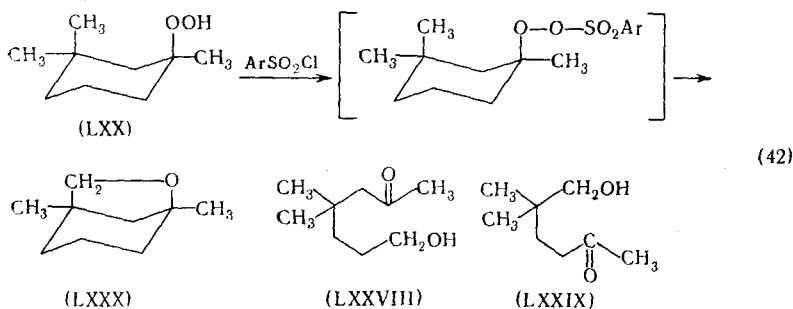
В других случаях также наблюдают переход от гомолиза к гетеролизу, если распад по Криге ускоряется полярностью растворителя или силой кислоты, лежащей в основе перэфира. *Трет*-бутил-перэфиры *p*-нитробензойной<sup>5, 215</sup>, трифторуксусной<sup>41</sup> и хлормуравьиной<sup>44</sup> кислот в полярных растворителях распадаются гетеролитически, а в неполяр-

ных — гомолитически. *Трет.*-бутиловый эфир сукцинимид-N-перкарбоновых кислот разлагается в хлорбензоле в основном гетеролитически<sup>65, 66</sup>. В пользу механизма Криге говорят также характер продуктов разложения *трет.*-бутиловых эфиров пероксимонофосфорной<sup>216</sup> (LXXV) и перарилсульфокислот<sup>102, 212</sup> (LXXVI).

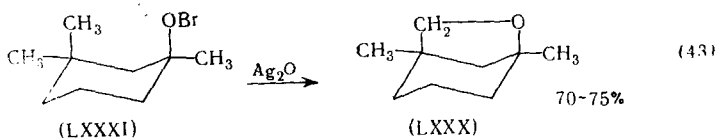


Даже в бензоле эфиры персульфокислот<sup>102, 212</sup> (LXXVI) не могут вызвать полимеризацию стирола. Заместители в ароматическом ядре повышают скорость разложения в метаноле в соответствии с уравнением Гамметта при  $\rho = 1,36$  при 45°, аналогично диалкилпербензоатам<sup>209</sup> (LXXIe). В смесях метанола, диоксана, ацетона или этанола с водой выполняется соотношение<sup>111</sup> Вайнштейна — Грюнвальда с  $m = 0,59$ <sup>102</sup>. Ионизация *трет.*-бутилпертозилатов в метаноле ускоряется добавлением LiCl, а эфира хлормуравьиной кислоты<sup>44</sup> в эфире — добавлением LiClO<sub>4</sub>. В то время как распад эфиров перкарбоновых кислот по Криге катализируется кислотами<sup>209</sup>, для персульфонатов<sup>101</sup> такой катализ не имеет места<sup>102, 212</sup>. По-видимому, эти перэфиры слишком слабо основны для протонизации.

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



*p*-Нитробензоат гидроперекиси (LXXVII) особенно быстро разлагается в полярных растворителях, причем при разложении в метаноле удалось выделить лишь продукты, типичные для разложения по Криге и не обнаружен циклический эфир (LXXX). Поэтому следует принять, что более сильная поляризация пероксидной связи в персульфонатах вызывает сдвиг реакции в сторону образования эфира. При обработке 1,3,3-триметилциклогексилгипобромита (LXXXI) окисью серебра с выходом 70—75% образуется эфир (LXXX). Интерпретация этих данных затруднена тем, что циклический эфир образуется и при радикальном распаде тех же гидроперекисей или их эфиров<sup>218</sup>. Для реакции по уравнению (43) был даже предложен радикальный механизм<sup>219, 220</sup>:



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

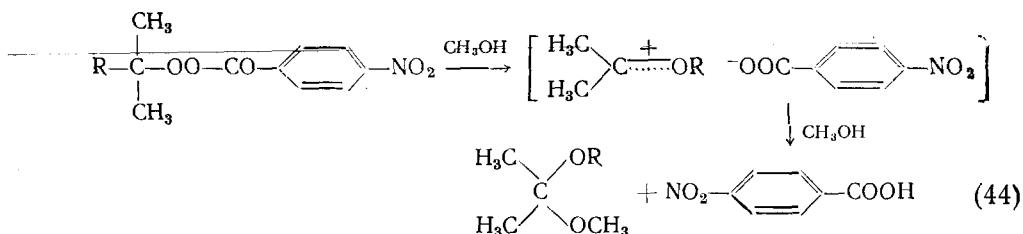
исследования показывают, что изменяющаяся группировка влияет на скорость ионизации<sup>215, 221</sup>. В табл. 12 приведены скорости ионизации

ТАБЛИЦА 12

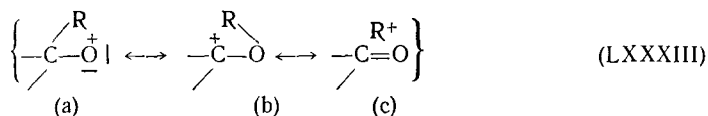
Относительная скорость ионизации перэфиров  
R (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C—OO—CO—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—NO<sub>2</sub>-p в метаноле при 20°<sup>215</sup>

R	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>i</i> -проп.	<i>Трет.</i> -бутил	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<i>k</i> <sub>отн</sub> 25° в CH <sub>3</sub> OH	1,0	45	3200	250 000	130 000

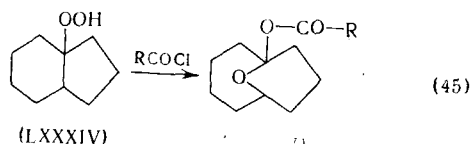
для ряда *трет.*-эфиров *p*-нитропербензойной кислоты (LXXXI) в метаноле при 25°, меняющиеся в зависимости от группы R *трет.*-углеводорода. Во всех примерах меняется только R (44).



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



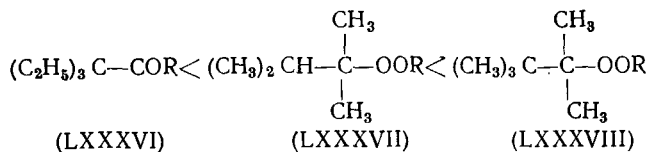
Миграцию *втор.*-алкильной группы при ионизации *транс*-9-декалилпербензоата (LXXIa) легко объяснить перегруппировкой Криге, в то время как в случае *трет.*-бутилпербензоата (VII) должна была бы протекать невыгодная миграция метильной группы. Влияние величины кольца на изомеризацию еще не исследовано.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



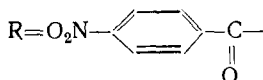
Уже ранние опыты Криге и Дитриха<sup>224</sup> позволили заключить, что нестабильность *p*-нитробензоата триэтилметилгидроперекиси (LXXXVI),



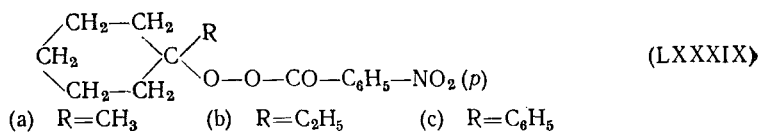
изопропилдиметилгидроперекиси (LXXXVII) и *трет.*-бутилдиметилметилгидроперекиси (LXXXVIII) увеличивается в ряду:



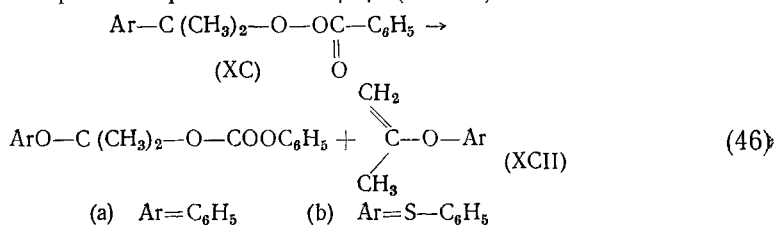
где



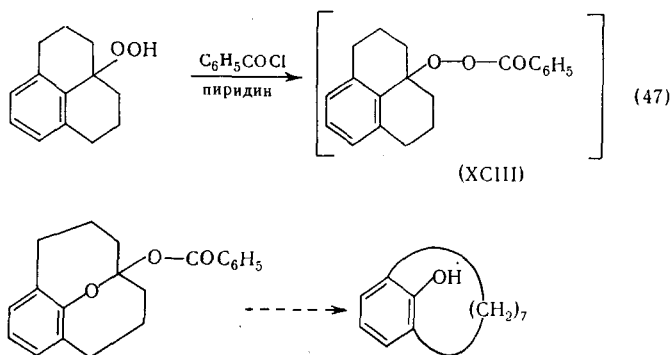
В то время как *p*-нитробензоаты 1-метил- и 1-этилциклогексилгидроперекисей (LXXXIX a и b) легко доступны, соответствующий эфир 1-фенилциклогексилгидроперекиси (LXXXIXc) медленно разлагается уже при 25° 225



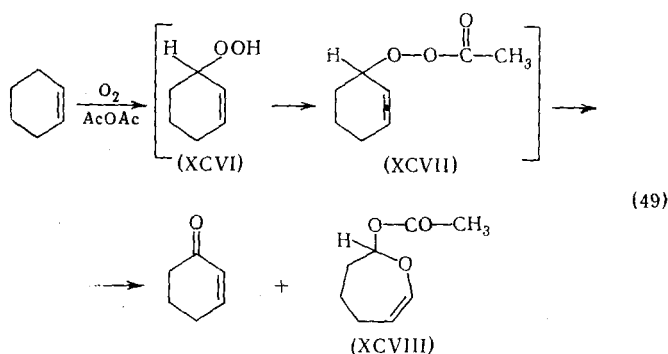
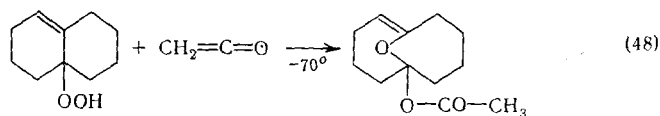
Гетеролитический распад различных эфиров пинангидроперекиси, 1-метилциклогексилгидроперекиси был описан ранее 226, 227. Влияние мигрирующей группы проявляется также в легкой ионизации кумилпербензоата (XCa), причем образуются бензоат фенолполуацетала ацетона (LIa) и изопропенилфениловый эфир (XCIIa) 42, 215.



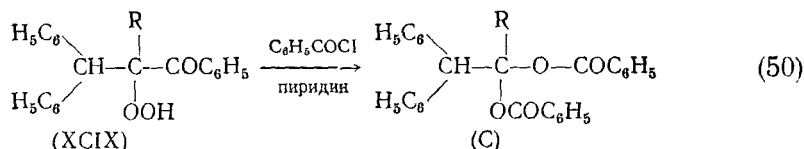
Электронодонорные заместители в арильном остатке (XCb) сильно ускоряют ионизацию ( $\rho = -5,1$  в уксусной кислоте) 221. Трайбс использовал гетеролитическое разложение перэфиров с перемещением арильной группы для получения различных метациклофанов, не выделяя, конечно, самих перэфиров (XCIII) 228-230.



Гетеролиз имеет место и в том случае, когда перемещается винильная группа. Гидроперекись  $\Delta^8$ -окталина (XCIV)<sup>231</sup>, легко получающаяся при фотосенсибилизированном окислении 9,10-окталина, при ацилировании *p*-нитро- или 3,5-динитробензоилхлоридом при нормальных условиях<sup>231</sup> и даже при обработке кетеном при  $-70^\circ$ <sup>232</sup> образует только изомеризованный эфир (например, XCV). Автоокисление циклогексена в ацетангидриде также приводит, по-видимому, через стадию образования гидроперекиси (XCVI) и перацетата (XCVII), к получению циклогексена и 3-окса-4-циклогептилацетата (XCVIII)<sup>232, 233</sup>.



Ранее была описана<sup>234</sup> изомеризация в процессе бензоилирования  $\alpha$ -карбонилгидроперекисей (XCIV) в гем-диацилсоединения (C). Это превращение идет по механизму Криге. Ацильные группы могут стабилизировать положительный заряд, поэтому они должны быть хорошими мигрирующими группами.



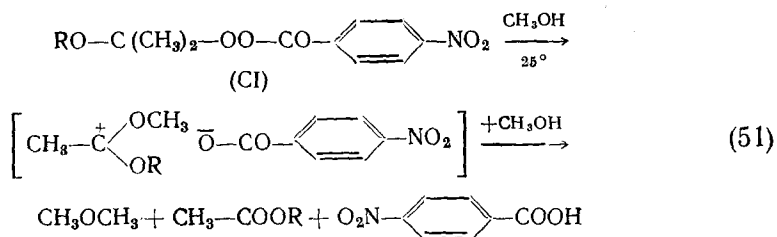
Наконец, следует упомянуть, что перегруппировка Криге наступает тем легче, чем стабильнее образующийся при этом ион карбония. Большую по сравнению с кумилпербензоатом (XCa)<sup>39</sup> лабильность тритилпербензоата (LXIX)<sup>204</sup> можно объяснить большой стабильностью карбоний-оксониевого иона, образующегося при изомеризации.  $\alpha$ -Алкокси группы в гидроперекисях повышают *RG* изомеризации полученных из них

ТАБЛИЦА 13

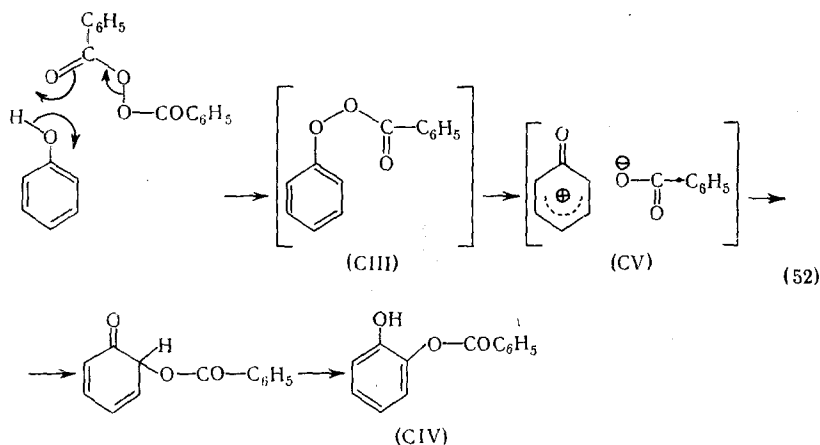
Скорость ионизации перэфиров R (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C—OO—CO—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>(*p*) в метаноле при 25°<sup>215</sup>

R	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
$k_{\text{отн}} 25^\circ \text{ в } \text{CH}_3\text{OH}$	1,0	1300	2100

перэфиров (CI)<sup>215</sup>. В табл. 13 даны примеры, на которых наблюдали миграцию метильной группы (51)

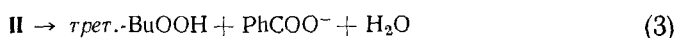
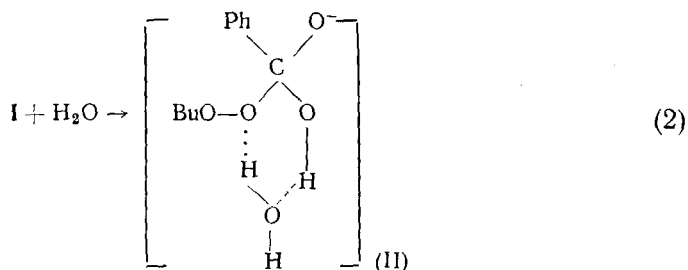
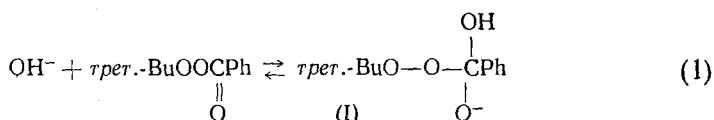


Хотя получение эфиров фенолгидроперекиси запатентовано<sup>24</sup>, ни фенолгидроперекись, ни ее производные до сих пор не были получены. При реакции фенолов с перекисью бензоила предполагается в качестве промежуточной стадии образование фенолпербензоата (CIII) уравнение (52), разложение которого должно дать пирокатехинмонобензоат (CIV)<sup>31, 235</sup>. Как ионный, так и радикальный механизмы в данном случае исключаются<sup>235</sup>. Для распада перэфиров первоначально приняли многоцентровый процесс, аналогичный перегруппировке Кляйзена<sup>31, 235</sup>. В последнее время и для этого случая принимают для объяснения гетеролиз и рекомбинацию ионов в ионной паре (CV)<sup>236</sup>. Из перекиси бензоила, меченной O<sup>18</sup> по карбонильной группе, образуется пирокатехин-монобензоат (CIV), содержащий 87% O<sup>18</sup> в карбонильной группе и 13% O<sup>18</sup> в эфирной группе. Многоступенчатый характер этой реакции требует, конечно многих допущений для интерпретации. С другой стороны, было бы вполне понятно, если бы перэфир (CIII) фенолгидроперекиси или ее производных легко ионизировался, так как при этом возникал бы мезомерно-стабилизирующийся катион. Гомолитическое же разложение фенолгидроперекиси и ее производных должно идти через образование феноксирадикалов



Мы не останавливаемся подробнее на окислении по Байеру — Виллигеру, также идущему через образование перэфиров и их гетеролиз, так как на эту тему имеются новые обзоры<sup>30, 31</sup>.

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



Общую скорость процесса лимитирует реакция (2).

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

2. Гетеролитическая перегруппировка кумилпербензоатов описана в работах<sup>297,298</sup>. Реакция подчиняется уравнению I порядка. Введение в *p*-положение бензольной группы электроноакцепторных заместителей (NO<sub>2</sub>, Br) увеличивает скорость реакции, электронодонорных — уменьшает. Реакция описывается уравнением Гаммета с  $\rho=1,21$ . Скорость перегруппировки возрастает с увеличением диэлектрической проницаемости среды. В водно-спиртовых растворах, проявляющих специфический эффект сольватации, скорость реакции во много раз выше, чем в растворителях, не дающих этого эффекта.

Склонность к перегруппировке по Криге отмечена в работе<sup>253</sup> для трет.-бутилового перэфира *N*-сукцинимидкарбоновой кислоты. По гетеролитическому же механизму шел распад трет.-алкиловых перэфиров *p*-нитробензойной кислоты в среде метанола, этанола и уксусной кислоты при 15—100°<sup>299</sup>.

О получении и некоторых превращениях пероксифосфатов см.<sup>300—302</sup>. (Дополнение редактора.)

#### ЛИТЕРАТУРА

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

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

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

145. C. Rüchardt, H. Schwarzer, Chem. Ber., **99**, 1861, 1871, 1878 (1966).
146. J. A. Kampmeier, R. M. Fantazier, Chem. Engng. News, **1965**, 113.
147. J. A. Kampmeier, R. M. Fantazier, J. Am. chem. Soc., **88**, 1959 (1966).
148. L. A. Singer, N. P. Kong, Tetrahedron Letters, **1966**, 2089.
149. E. M. Kosower, I. Schwager, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5532 (1964).
150. N. C. Deno, P. T. Groves, G. Saines, Там же, **81**, 5790 (1959).
151. J. D. Roberts, A. Streitwieser, C. M. Regan, Там же, **74**, 4579 (1952).
152. K. Breslow, J. Lockhart, H. W. Chang, Там же, **83**, 2375 (1961).
153. R. Breslow, H. Höver, H. W. Chang, Там же, **84**, 3168 (1962).
154. S. L. Manat, J. D. Roberts, J. org. Chem., **24**, 1336 (1959).
155. J. D. Roberts, Notes on Molecular Orbital Calculations, N. Y., 1962.
156. G. Wincow, M. L. Morrell, W. V. Volland, H. J. Dauben, J. E. Hunter, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3527 (1965).
157. W. G. Bentrude, J. J. Burke, P. McC. Duggleby, Там же, **87**, 1541 (1965).
158. A. Streitwieser, Solvolytic Displacement Reactions McGraw-Hill, 1962, стр. 103.
159. Ch. Walling, Free Radicals in Solutions, 1957, стр. 412.
160. R. F. Bridger, G. A. Russell, J. Chem. Soc., **85**, 3754 (1963).
161. H. Bohme, Ber., **74**, 248 (1941).
162. F. G. Bordwell, G. D. Cooper, H. Morita, J. Am. Chem. Soc., **79**, 376 (1957).
163. C. Rüchardt, H. Bock, I. Ruthardt, Angew. Chem., **78**, 268 (1966).
164. Б. Н. Морыганов, Н. М. Лапшин, Л. М. Салова, Т. А. Плишкина, ЖОХ, **32**, 2632 (1962).
165. F. Strain, Am. пат. 2374789 (15.1945) С. А., **39**, 3010 (1945).
166. F. Strain, W. E. Bissinger, W. R. Dial, H. Rudoff, B. J. DeWitt, H. C. Stevens, J. H. Langston, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1254 (1950).
167. P. D. Bartlett, H. Sakurai, Там же, **84**, 3269 (1962).
168. M. M. Martin, Там же, **83**, 2869 (1961).
169. Вещество взрывоопасно см. <sup>65</sup>.
170. C. Rüchardt, R. Hecht, Tetrahedron Letters, **1962**, 957.
171. M. M. Martin, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1986 (1962).
172. C. Rüchardt, R. Hecht, Chem. Ber., **98**, 2471 (1965).
173. C. Rüchardt, R. Hecht, Tetrahedron Letters, **1962**, 961.
174. W. H. Starnes, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3708 (1963).
175. J. D. Rogers, Abstr. 141. National Meeting Amer. Chem. Soc., **1962**, стр. 8—10.
176. L. H. Slaughter, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1522 (1965).
177. M. M. Martin, D. C. De Jongh, Там же, **84**, 3526 (1962).
178. P. D. Bartlett, R. E. Pincock, Там же, **84**, 2445 (1962).
179. P. D. Bartlett, J. M. McBride, Там же, **87**, 1727 (1965).
180. P. S. Skell, D. L. Tuleen, P. D. Readio, Там же, **85**, 2849, 2850 (1963).
181. P. S. Skell, Organic Reaction Mechanisms, The Chemical Society, **19**, p. 131 (1965).
182. W. O. Haag, E. I. Heiba, Tetrahedron Letters, **1965**, 3679, 3683.
183. S. W. Benson, D. M. Golden, K. W. Egger, J. Chem. Phys., **42**, 4265 (1965).
184. Частное сообщение.
185. R. Hiatt, T. G. Traylor, J. Amer. chem. Soc., **87**, 3766 (1965).
186. P. D. Bartlett, R. E. Pincock, Там же, **82**, 1769 (1960).
187. P. D. Bartlett, B. A. Gontarey, H. Sakurai, Там же, **84**, 3101 (1962).
188. U. Schmidt, K. H. Kabitzke, K. Markau, Angew. Chem., **77**, 378 (1965).
189. M. Rauhut и др., Symposium on Chemiluminescence, Durham N. C., 1965, стр. 347.
190. K. D. Gundermann, Angew. Chem., **77**, 573 (1965).
191. M. M. Rauhut, D. Shenan, R. A. Clarke, A. M. Semsel, J. org. Chem., **30**, 3587 (1965).
192. E. R. Bell, F. F. Rust, W. E. Vaughan, J. Am. Chem. Soc., **72**, 337 (1950).
193. F. R. Mayo, A. A. Miller, Там же, **80**, 2480 (1958).
194. Ch. Walling, E. S. Savas, Там же, **82**, 1738 (1960).
195. N. A. Milas, A. Golubovic, Там же, **80**, 5994 (1958).
196. P. D. Bartlett, частное сообщение.
197. C. Rüchardt, H. Schwarzer, Angew. Chem., **74**, 251 (1962).
198. K. Conrow, J. A. Chem. Soc., **87**, 5461 (1959).
199. R. E. Pincock, Там же, **86**, 1820 (1964).
200. K. Dimroth, Münchener Chem. Ges., Мюнхен, 1964.
201. L. G. S. Broker, A. C. Craig, D. W. Heseltine, P. W. Jenkins, L. L. Lindon, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2443 (1965).
202. R. E. Pincock, Там же, **87**, 1274 (1965).
203. P. E. Pincock, T. E. Klovsky, Там же, **87**, 2072, 4100 (1965).
204. H. Wieland, J. Maier, Ber., **64**, 1205 (1931).
205. R. Griegge, Ber., **77**, 722 (1944).
206. A. C. Cope, G. Holzman, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3062 (1950).
207. R. Griegge, R. Kaspar, Ann., **560**, 127 (1948).

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

## ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА \*

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

\* Составлена редактором перевода.



263. Т. И. Юрженко, В. А. Пучин, М. Р. Виленская, Авт. свид. СССР 175950 (1965); Бюлл. изобр., 1965, № 21, 16.
264. В. А. Пучин, В. А. Осецкая, Т. И. Юрженко, Л. П. Мамчур, ЖОрХ, 3, 1168 (1967).
265. Ю. А. Ольдекоп, К. Л. Мойсейчук, Авт. свид. СССР 146739 (1962); Бюлл. изобр., 1962, № 9, стр. 17.
266. Ю. А. Ольдекоп, К. Л. Мойсейчук, А. Н. Севченко, И. П. Зятыков, ДАН, 139, 1117 (1961).
267. Ю. А. Ольдекоп, К. Л. Мойсейчук, ЖОрХ, 1, 1934 (1965).
268. Ю. А. Ольдекоп, К. Л. Мойсейчук, Весті АН БССР, сер. хім. навук, 1967, 121.
269. Ю. А. Ольдекоп, К. Л. Мойсейчук, Там же, 1968 (в печати).
270. В. Л. Антоновский, О. К. Ляшенко, Кинетика и катализ, 7, 767 (1966).
271. F. D. Greene, W. Adam, G. A. Kludsen, мл. J. Org. Chem., 31, 2087 (1966).
272. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, Т. Н. Бревнова, ЖОХ, 35, 2033 (1965).
273. Т. И. Юрженко, В. А. Пучин, О. Е. Бойсан, ДАН УССР, 1966, 920.
274. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, О. Е. Бойсан, Л. М. Апарович, Укр. хим. ж., 33, 478 (1967).
275. D. R. Dixon, A. Rajaczkowski, Chem. Commun., 1966, 337.
276. W. S. Trahanovsky, M. P. Doyle, J. Org. Chem., 32, 146 (1967).
277. Ю. А. Ольдекоп, Н. А. Майер, В. Н. Пшеничный, ЖОХ, 34, 317 (1964).
278. Ю. А. Ольдекоп, Н. А. Майер, В. Н. Пшеничный, ЖОХ, 35, 904 (1965).
279. Ю. А. Ольдекоп, Н. А. Майер, В. Н. Пшеничный, ЖОХ, 36, 1408 (1966).
280. Ю. А. Ольдекоп, Н. А. Майер, ЖОХ, 30, 275 (1960).
281. T. H. Fisher, J. C. Martin, J. Am. Chem. Soc., 88, 3382 (1966).
282. G. R. Jurch, T. G. Traylor, Там же, 88, 5228 (1966).
283. T. Koenig, R. Wolf, Там же, 89, 2948 (1967).
284. C. Rüchardt, H. Böck, Chem. Ber., 100, 654 (1967).
285. Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, Л. Н. Макарова, Д. М. Яновский, ЖОрХ, 1, 79 (1965).
286. J. C. Sraño, J. Org. Chem., 31, 3615 (1966).
287. Г. А. Разуваев, Н. А. Карташова, Л. С. Богуславская, ЖОрХ, 1, 1927 (1965).
288. P. Kovacic, M. E. Kurz, Chem. Commun., 1966, 321.
289. P. Kovacic, M. E. Kurz, J. Org. Chem., 31, 2011 (1966).
290. P. Kovacic, M. E. Kurz, J. Am. Chem. Soc., 88, 2068 (1966).
291. P. Kovacic, M. E. Kurz, J. Org. Chem., 31, 2459 (1966).
292. M. E. Kurz, P. Kovacic, J. Am. Chem. Soc., 89, 4960 (1967).
293. V. A. Dodonov, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1965, 2459.
294. Г. А. Разуваев, В. А. Додонов, Т. И. Старостина, ЖОрХ, 2, 857 (1966).
295. Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, В. А. Додонов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 11, 202 (1966).
296. В. Л. Антоновский, М. М. Бузланова, Э. С. Фролова, Кинетика и катализ, 8, 671 (1967).
297. Н. В. Яблокова, В. А. Яблоков, В. А. Шушунов, Там же, 7, 165 (1966).
298. Н. В. Яблокова, В. А. Яблоков, А. В. Бадянова, Там же, 8, 49 (1967).
299. E. Hedaya, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., 89, 1661 (1967).
300. Т. И. Юрженко, Б. И. Каспрук, ДАН, 168, 113 (1966).
301. G. Sosnovsky, E. H. Zaret, Chem. a Ind., 1966, 628.
302. G. Sosnovsky, E. H. Zaret, Там же, 1967, 1297.

Институт органической химии  
Мюнхенского университета, ФРГ