

УДК 547.133 : 547.301

## МЕХАНИЗМ И СТЕРЕОХИМИЯ ОКИСЛЕНИЯ БИЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С МОСТИКОВОЙ СВЯЗЬЮ

*Е. А. Лазурин, В. В. Вороненков, Ю. Г. Осокин*

Рассмотрены реакции окисления кислородом, гидроперекисями, надкислотами и перекисью водорода непредельных бициклических углеводородов с мостиковой связью. Особое внимание уделено механизмам и стереохимии реакций окисления норборненовых углеводородов и их производных.

Библиография — 98 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1739
II. Автоокисление . . . . .	1739
III. Взаимодействие с гидроперекисями . . . . .	1746
IV. Окисление надкислотами . . . . .	1749
V. Реакции с перекисью водорода . . . . .	1753

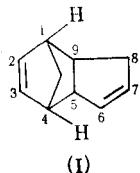
### I. ВВЕДЕНИЕ

Бициклические углеводороды с мостиковой связью относятся к ряду важных природных соединений (терпенов). С начала 60-х годов отдельные представители этого класса углеводородов (бициклоолефины — в основном норборнен и его гомологи) находят все большее практическое применение в качестве мономеров<sup>1–4</sup> для производства высокомолекулярных соединений с ценными техническими свойствами, получаемыми главным образом растворной полимеризацией и сополимеризацией в присутствии катализаторов Циглера — Натта.

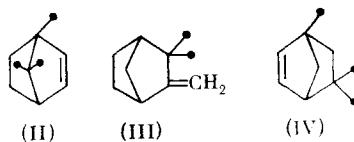
Благодаря сложной пространственной структуре бициклические углеводороды с мостиковой связью являются превосходными объектами для изучения механизма и стереохимических закономерностей химических реакций<sup>5–7</sup>, из которых особый интерес представляют реакции окисления.

### II. АВТООКИСЛЕНИЕ

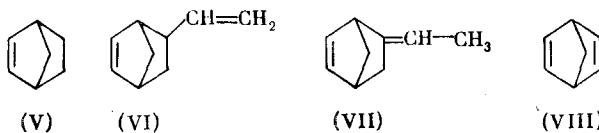
Подвергнув автоокислению дициклопентадиен (I), Хок и Делке<sup>8</sup> нашли, что первичными продуктами реакции являются гидроперекиси в положениях 5 и 8; положения 1 и 4 (в голове моста бициклической системы) остаются незатронутыми.



Наиболее полно окисление кислородом некоторых бициклических углеводородов — производных бицикло[2,2,1]гептана впервые было описано Несмеяновым с сотр.<sup>9</sup>. Авторы показали, что борнилен (II), камфен (III) и δ-фенхен (IV)



практически не окисляются кислородом в присутствии стеаратов кобальта и марганца. Аналогичные результаты получены также при попытке окисления норборнена (V), винилнорборнена (VI), этилиденнорборнена (VII) и норборнадиена (VIII)<sup>10, 11</sup> (рис. 1).



Несмеянов<sup>9, 12</sup> дал объяснение химической пассивности  $\alpha$ -C<sub>tert</sub>—H-связи в указанных системах, сущность которого сводится к следующему: реакционная способность связи C—H в углеводородах зависит от ее

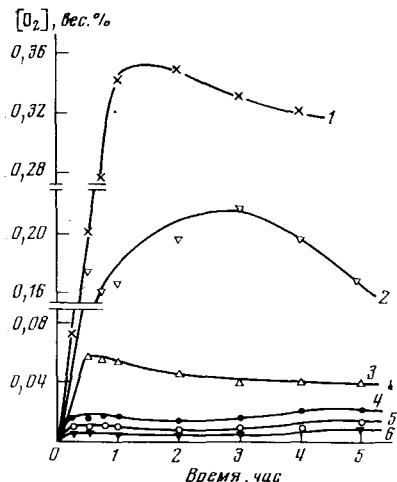


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые накопления гидроперекисей (в расчете на активный кислород) при 95°C; 1 — винилциклогексен, 2 — тетрагидроинден, 3 — дациклогексен, 4 — винилинорборнен, 5 — этилнорборнен, 6 — норборнен

Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода при 50°C в присутствии АИБН ( $3,04 \cdot 10^{-2}$  моль/л); 1 — тетрагидроинден, 2 — этилиденнорборнен, 3 — циклогексен, 4 — винилинорборнен, 5 — норборнен

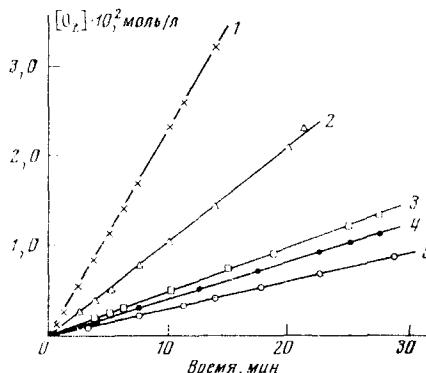
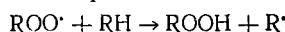


Рис. 2

прочности, которая уменьшается, если имеет место  $\sigma,\pi$ -сопряжение. Последнее максимально осуществляется лишь в том случае, когда C—H-связь и оси « $\pi$ -электронных» облаков близки к параллельности; если же они перпендикулярны, сопряжение пропадает и не оказывает влияния на C—H-связь. В указанных выше углеводородах (I)—(VIII)  $\alpha$ -C<sub>tert</sub>—H-

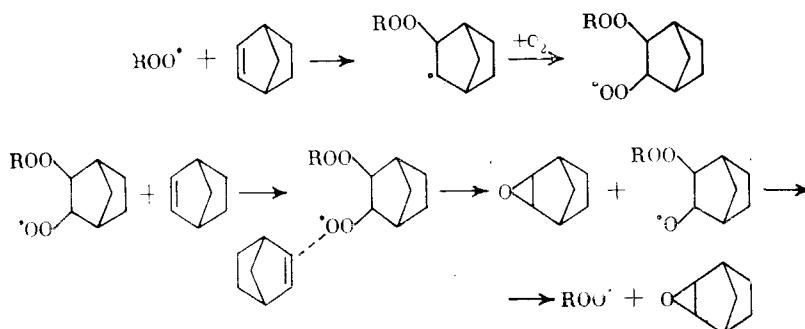
связь жестко закреплена в положении, близком к перпендикулярному относительно осей « $\pi$ -электронных» облаков, что приводит к выключению  $\sigma, \pi$ -сопряжения  $\alpha\text{-C}_{ter}$  — Н-связи и к уменьшению ее химической активности. Из этих представлений Несмиянова следует, что наиболее склонной к окислению в циклоолефинах должна быть аксиальная  $\alpha\text{-C}$ —Н-связь, так как эта связь в отличие от экваториальной С—Н-связи имеет максимальную степень  $\sigma, \pi$ -сопряжения, что подтверждается экспериментально<sup>11, 13</sup>.

Дальнейшее объяснение пассивности  $\alpha$ -C<sub>tert</sub>-Н-связи в производных бицикло[2.2.1]гептана связано с представлениями о структуре переходного состояния<sup>14</sup>. Известно<sup>15</sup>, что образование гидроперекиси — первичного продукта окисления — протекает по схеме:



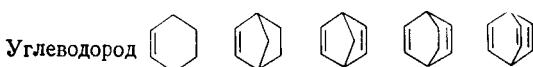
Возникновение радикала R' связано с переходом атома углерода C—H-связи из  $sp^3$ - в  $sp^2$ -гибридное состояние. Поскольку жесткая структура производных бицикло[2.2.1]гептана делает невозможным такой переход, то, очевидно, C—H-связи этого углеводорода должны быть химически пассивными в радикальных реакциях, что согласуется с экспериментальными данными<sup>10</sup>. Следует отметить, что концепция рассмотрения структуры переходного состояния с учетом энергии цикла была использована для объяснения различной скорости окисления циклопарафинов  $C_5-C_{10}$ <sup>16</sup>.

Весьма интересными оказались данные по окислению бицикло[2,2,1]-гептена-2 в присутствии инициаторов. Майо<sup>17</sup> обнаружил, что при окислении кислородом бицикло[2,2,1]гептена-2 в присутствии азоизобутиронитрила (АИБН) образуется окись. В дальнейшем было показано<sup>18</sup>, что окись является основным продуктом окисления производных бицикло[2,2,1]гептена-2 кислородом в присутствии не только АИБН, но и перекиси бензоила. Исследование механизма окисления производных бицикло[2,2,1]гептена 2<sup>10, 19</sup> показало, что образование эпоксида из норборнеана описывается следующей схемой:



Приведенный механизм хорошо согласуется с кинетическими закономерностями процесса.

Основной причиной такого течения реакции окисления норборнена и его производных является наличие в их системах напряженной двойной связи. Под напряженной двойной связью понимают двойную связь, имеющую сильные угловые искажения и, следовательно, больший запас энергии. Напряженность двойной связи оценивают экспериментально, исходя из теплот гидрирования<sup>20, 21</sup> (как правило, большая абсолютная величина отрицательной теплоты гидрирования соответствует большей напряженности двойной связи системы):



$-\Delta H_{\text{гидр}}$ , ккал/моль 28,9 33,1 35,0 35,0 37,6

Сравнение скоростей инициированного окисления циклогексена и норборнена (рис. 2), а также продуктов реакции, позволило сделать предположение, что двойная связь норборнена более подвержена гомо-

ТАБЛИЦА 1  
Относительные скорости автоокисления углеводородов<sup>22</sup>

Углеводород	$k_{\text{отн}}$	Углеводород	$k_{\text{отн}}$	Углеводород	$k_{\text{отн}}$
Циклогексен	10,15	2-Метилбутен-1	6,54	Изопропилбензол	1,00
Циклопентен	9,34	Индан	4,30	Этилбензол	0,83
2-Метилбутен-2	8,50	<i>n</i> -Этилтолуол	1,30	<i>n</i> -Ксиол	0,73
Дициклопентадиен	8,21	<i>n</i> -Изопропилтолуол	1,27	<i>m</i> -Ксиол	0,67
Норборнен	7,82	<i>o</i> -Этилтолуол	1,05	Толуол	0,28

лизу, чем двойная связь циклогексена<sup>11</sup>, возможно потому, что  $p_z$ -орбитали двойной связи норборнена перекрываются в меньшей степени, чем  $p_z$ -орбитали двойной связи циклогексена. Такой взгляд подтверждается

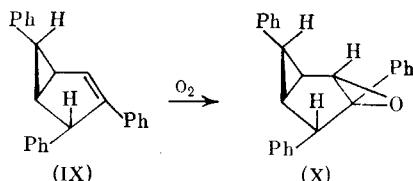
ТАБЛИЦА 2 Сопоставление относительных скоростей автоокисления углеводородов различных классов<sup>22</sup> (табл. 1).

Состав продуктов фотоокисления норборнена синглетным кислородом в различных растворителях при комнатной температуре

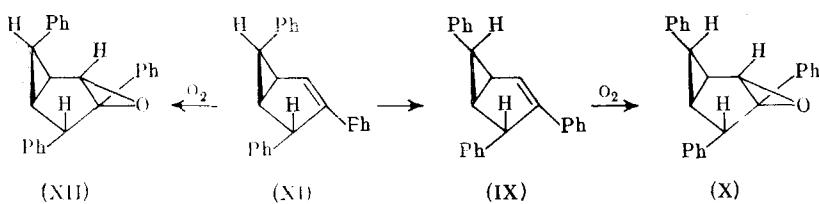
Растворитель	Состав продуктов, %	
	(XII)	(XIII)
CH <sub>3</sub> CN	39	61
CH <sub>3</sub> SOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	53	47
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	65	35

ния по C—H-связи, находящейся в  $\alpha$ -положении к двойной связи. Для норборненовых углеводородов характерны также высокие скорости реакций автоокисления, но окислению у них подвергается не  $\alpha$ -C—H-связь, а двойная связь в цикле.

При исследовании окисления стереоизомеров 3,4,6-трифенилбицикло[3,1,0]гексена-2 в ксиоле<sup>23</sup> было обнаружено, что экзо-экзо-изомер (IX) дает экзо-экзо-окись (X):

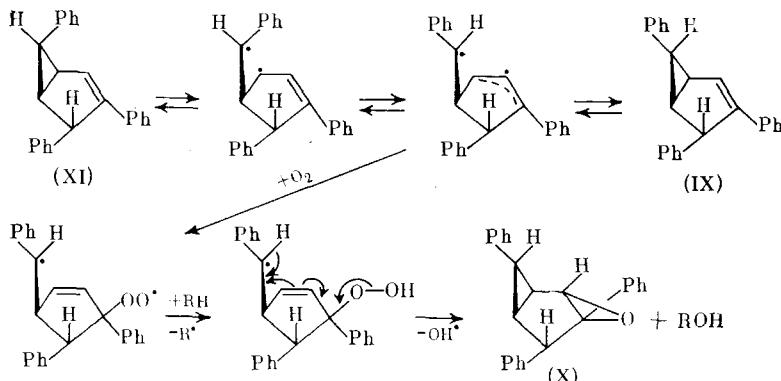


В случае же экзо-эндо-3,4,6-трифенилбицикло[3,1,0]гексена-2 (XI) наряду с соответствующей экзо-эндо-окисью (XII) образуется также экзо-экзо-2,4,6-трифенилбицикло[3,1,0]гексен-2 (IX) и его экзо-экзо-окись (X):



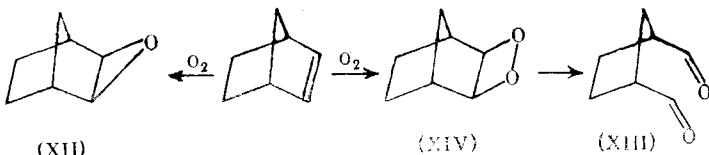
Очевидно, в данном случае углеводород (XI) не только переходит в окись (XII), но и изомеризуется в углеводород (IX), окисляющийся в соединение (X). Для доказательства процесса изомеризации авторы<sup>23</sup> нагревали углеводороды (IX) или (XI) в атмосфере азота и получили равновесную смесь углеводородов (IX) и (XI) в соотношении 16 : 1.

На основании литературных данных<sup>24, 25</sup> был предложен механизм образования продуктов (IX) и (X) из (XI), согласно которому при разрыве циклопропанового кольца бициклоолефина получается промежуточный бирадикал, реагирующий затем с кислородом с образованием перекисного радикала. Его дальнейшие превращения приводят к продуктам (IX) и (X):

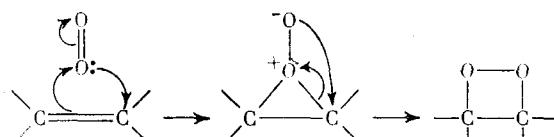


При изучении сенсибилизированного фотоокисления норборнена синглетным кислородом при комнатной температуре в различных растворителях найдено<sup>26</sup>, что во всех случаях образуется смесь экзо-окиси норборнена (XII) и цис-цикlopентан-1,3-диальдегида (XIII) (табл. 2).

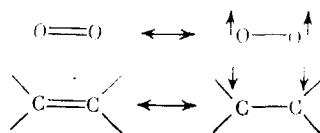
Авторы<sup>28</sup> считают, что диальдегид получается через стадию диоксетана (XIV),



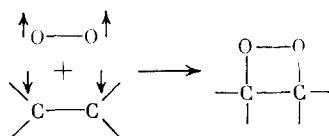
механизм сбразования которого может быть представлен следующим образом<sup>27, 28</sup>:



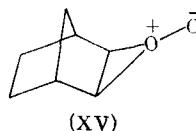
Однако, на наш взгляд, диоксетан может получаться иным путем. В присутствии сенсибилизатора системы двойных связей углеводорода и кислорода переходят в возбужденные триплетное и синглетное состояния<sup>29-31</sup>:



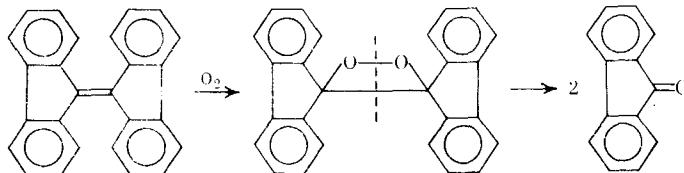
Вследствие того, что образующиеся частицы парамагнитны, синтез диоксетана можно рассматривать не как полярное, а как гомолитическое взаимодействие:



Механизм образования *экзо*-окиси норборнена авторы работы<sup>28</sup> окончательно не выяснили, однако предполагают, что предшественниками эпоксида могут быть диоксетан (XIV), либо перэпоксид (XV):



Следует отметить, что реакция сенсибилизированного окисления напряженной двойной связи носит общий характер. Если аллильный атом водорода является неактивным, а двойная связь имеет повышенную напряженность, то образующийся при окислении диоксетан может быть выделен как продукт<sup>27, 32, 33</sup>. Например, фотоокисление 9,9'-дифлуоренилдена, имеющего напряженную двойную связь, протекает с образованием флуоренона через промежуточную стадию диоксетана<sup>34</sup> по схеме:



Джеффорд с сотр.<sup>35</sup> исследовали также фотоокисление синглетным кислородом 2-метилнорборнена-2, 2-метиленнорборнана и их 7,7-диметильных производных в присутствии сенсибилизатора. Авторы<sup>35</sup> показали, что первичными продуктами реакции являются не окиси, а ненасыщенные гидроперекиси. В табл. 3 приведены относительные скорости фотоокисления некоторых цикло- и бициклоолефинов. Для некоторых бициклических углеводородов из относительных выходов *экзо*- и *эндо*-продуктов были рассчитаны соотношения скоростей *экзо*- и *эндо*-атаки кислорода на двойную связь (табл. 4).

Данные, приведенные в табл. 3 и 4, указывают на высокую чувствительность фотоокисления к стерическим препятствиям: *эндо*-атака

ТАБЛИЦА 3

Относительные скорости фотоокисления и парциальные скорости экзо- и эндо-атаки синглетным кислородом двойных связей в цикло- и бициклоолефинах

Углеводород	Относительная скорость фотоокисления	Парциальные скорости	
		экзо-атаки	эндо-атаки
	2,3	1,15	1,15
	115,0	57,5	57,5
	9,5	4,5	4,5
	1,0	0,97	0,03
	3,2	3,15	0,05
	0,262	0,108	0,154
	0,077	0,012	0,065

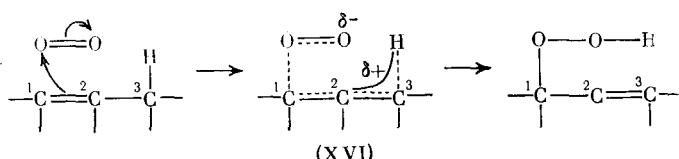
ТАБЛИЦА 4

Соотношения скоростей экзо- и эндо-атаки ( $v_{\text{экзо}}/v_{\text{эндо}}$ ) синглетного кислорода на двойную связь бициклических углеводородов<sup>35</sup>

Углеводород				
$v_{\text{экзо}}/v_{\text{эндо}}$	66,0	0,19	28,0	0,67

синглетного кислорода на двойную связь 2-метилнорборнена-2 протекает в 1000 раз медленнее, чем в случае 1-метилцикlopентена, а скорость экзо-атаки снижается примерно в 250 раз при введении метильных заместителей в 2-метилнорборнен-2 в положение 7,7.

Авторами<sup>35</sup> предложен следующий механизм, учитывающий геометрию переходного состояния реакции образования гидроперекиси:



и сделан вывод о дипольной структуре переходного состояния (XVI).

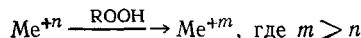
Присоединение атома кислорода к первому атому углерода двойной связи приводит к появлению на центральном атоме углерода аллильного фрагмента положительного заряда  $\delta+$ , который делокализуется посредством гиперконъюгации с C—H-связью, находящейся в  $\alpha$ -положении к C=C-связи. Образование гидроперекиси завершается переходом сопряженного  $\gamma$ -Н-атома к O<sup>-</sup>-центру и миграцией двойной связи. Смещение двойной связи в углеводородах было доказано с помощью дейтерированной метки<sup>35</sup>.

### III. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ГИДРОПЕРЕКИСЯМИ

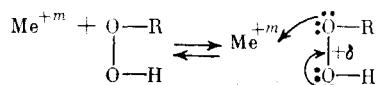
Эпоксидирование олефинов гидроперекисями протекает в присутствии катализаторов. В качестве последних рекомендуется использовать металлы, ионы которых должны обладать следующими основными свойствами<sup>36</sup>: высоким положительным зарядом; наличием вакантных электронных орбит ( $d$ -орбит), способных принимать пары электронов; склонностью к образованию неустойчивых комплексов с реагентами. К таким металлам относятся Mo, Cr, W, V, Mn, Co, Nb, Ta, Ti, Re, Se и др.<sup>37</sup>. Наибольшее распространение получили соединения Mo, W, V и Cr, которые можно применять как одни, так и с добавками Fe, Ni, Mn, Co<sup>38</sup>. Предложенные катализаторы могут быть гомогенными и гетерогенными. Наиболее активны гомогенные системы: карбоксилаты и ацетилацетонаты молибдена и ванадия, алкилмолибдаты, комплексы  $\text{MoO}_3$  и  $\text{WO}_3$  с органическими кислород-, азот- и серусодержащими соединениями и др.<sup>39</sup>. Из перечисленных катализаторов предпочтение отдается соединениям молибдена, обеспечивающим высокую селективность процесса эпоксидирования<sup>40-42</sup>.

Механизм эпоксидирования олефинов гидроперекисями в присутствии металлов переменной валентности предложен Гоулдом<sup>36</sup> и нашел подтверждение во многих работах<sup>43-50</sup>. На основании указанных работ механизм жидкофазного эпоксидирования олефинов гидроперекисями может быть представлен в следующем виде:

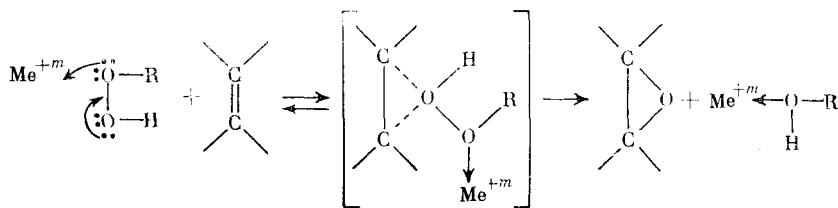
1) быстрая и необратимая активация катализатора:



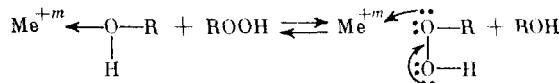
2) быстрая и обратимая реакция комплексообразования:



3) взаимодействие комплекса с олефином (стадия, лимитирующая скорость всего процесса):

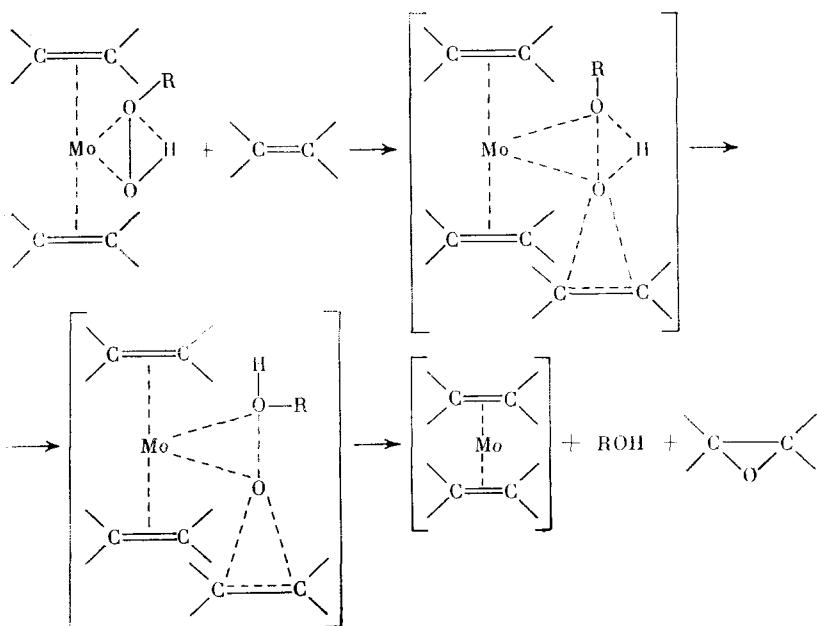


4) быстрый обратимый обмен лигандами:



При окислении олефинов гидроперекисью этилбензола в присутствии резината молибдена  $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{Mo}(\text{O}_2)_3-\text{C}(\text{O})-\text{R}$  показано<sup>51</sup>, что при добавлении гидроперекиси валентность металла изменяется:  $\text{Mo}^{5+}$  переходит в  $\text{Mo}^{6+}$ , причем в процессе эпоксидирования имеет место одновременное существование соединений молибдена в степенях окисления +5 и +6 ( $n$  и  $m$  соответственно на схеме), а на соотношение между ними влияет концентрация эпоксидирующего агента.

При детальном изучении отдельных стадий реакции эпоксидирования циклогексена гидроперекисью этилбензола в присутствии молибденового катализатора авторы<sup>52</sup> предположили, что образование окиси протекает при взаимодействии гидроперекиси, связанной в комплекс с новой молекулой олефина по следующей реакции:



В работах<sup>53, 54</sup> при исследовании эпоксидирования олефинов гидроперекисью третичного бутила в присутствии диоксо-бис(1,2-циклогексдиоло)молибдена найдено (методами ЯМР- и ЭПР-спектроскопии), что в процессе имеет место образование стабильных парамагнитных свободных радикалов, дающих вначале комплекс типа катализатор — трет-бутилпероксирадикал, а при добавлении олефина — комплекс катализатор — трет-бутилпероксирадикал — олефин.

Выше показано, что с большей скоростью протекает окисление олефина, имеющего большую величину отрицательной теплоты гидрирования. Изучая каталитическое эпоксидирование индивидуальных изомерных бутенов гидроперекисью третичного бутила, Фарберов и сотр.<sup>55</sup> нашли, что наиболее реакционноспособным является *цис*-бутен-2. Это находится в соответствии с отрицательными теплотами гидрирования указанных углеводородов<sup>21</sup> (табл. 5).

Аналогично показано<sup>56, 57</sup>, что в ряду циклоолефинов наиболее легко эпоксидируется углеводород с более напряженной двойной связью (табл. 6). Более того, при эпоксидировании циклоолефинов, имеющих

двойные связи в цикле и боковой цепи (винилнорборнен, винилциклогексен), как доказано с помощью ПМР- и ИК-спектроскопии, во всех случаях образуются моноокиси по циклической двойной связи, что свидетельствует о высокой степени напряженности последней по сравнению с напряженностью двойной связи в боковой цепи.

ТАБЛИЦА 5

**Отрицательные теплоты гидрирования и реакционная способность изомерных бутенов в реакции эпоксидирования в присутствии ацетилацетоната молибдена (температура эпоксидирования 50°, концентрация углеводорода 4,0 моль/л, концентрация катализатора 1,0·10<sup>-4</sup> моль/л)**

Олефин	—ΔH <sub>Гидр</sub> , ккал/моль	Константа скорости реакции эпоксидирования, л/моль·сек	Относительная скорость эпоксидирования
Бутен-1	26,8	0,08·10 <sup>-3</sup>	1,0
транс-Бутен-2	27,6	1,08·10 <sup>-3</sup>	14,2
цикло-Бутен-2	28,6	2,74·10 <sup>-3</sup>	36,0

При окислении норборнена, винилнорборнена, цикlopентена, циклогексена и камфена гидроперекисью третичного бутила на молибденовом катализаторе<sup>58</sup> найдено, что относительные скорости эпоксидирования указанных углеводородов составляют соответственно 6,5 : 6,0 : 5,0 : 2,0 : 1. При этом обнаружена обратная зависимость скорости эпоксидирования

ТАБЛИЦА 6

**Конверсия гидроперекиси третичного бутила при эпоксидировании циклоолефинов в присутствии ацетилацетоната молибдена (температура 0° С, мольное соотношение олефин : гидроперекись равно 3 : 1, концентрация катализатора 1·10<sup>-3</sup> моль Мо на 1 моль гидроперекиси, время реакции 30 мин)**

Углеводород	Камfen	Винилциклогексен	Винилнорборнен
Конверсия гидроперекиси, вес. %	4,0	21,0	26,5

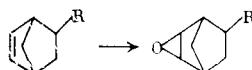
углеводородов от частоты валентных колебаний циклической С—С-связи в ИК-спектрах.

Реакция эпоксидирования олефинов гидроперекисями в присутствии катализаторов носит электрофильный характер<sup>59, 60</sup>. Следовательно, в ряду производных норборнена скорость окисления должна изменяться в зависимости от электроотрицательности заместителя. Это подтверждено в работе<sup>61</sup>, авторы которой нашли, что при эпоксидировании норборненов гидроперекисью третичного амила в присутствии MoCl<sub>5</sub> соединения с электронодонорными заместителями имеют более высокие начальные скорости окисления, чем соединения, содержащие электроноакцепторные заместители (табл. 7).

Исследована стереохимия каталитического эпоксидирования бициклических олефинов с помощью гидроперекисей<sup>60, 62</sup>. Установлено, что  $\alpha$ - и  $\beta$ -пинены, а также  $\Delta^3$ - и  $\Delta^4$ -карены, имеющие сильно экранированную двойную связь, при окислении гидроперекисью трет-амила в присутствии MoCl<sub>5</sub> образуют только эндо-окиси, поскольку во всех случаях име-

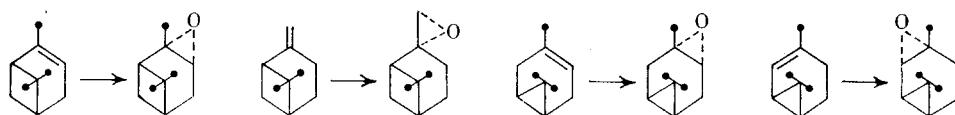
ТАБЛИЦА 7

Скорости окисления С(6)-замещенных производных норборнена гидроперекисью трет-амила<sup>61</sup>



R	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{CH}_3$	$\text{OCO}_2\text{CH}_3$	OH	экзо-CN	эндо-CN	Cl	$\text{CH}_3\text{OH}$	H	$\text{CH}_3$
$W \cdot 10^7,$ моль/л·сек	2	5	6	7	8	9	15	23	35	116

ет место эндо-атака реагента:

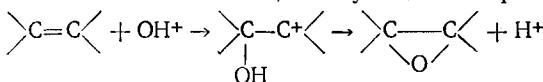


Методика установления конформационного строения окисей терпенового ряда методом ПМР-спектроскопии была разработана Арбузовым с сотр.<sup>63</sup>.

#### IV. ОКИСЛЕНИЕ НАДКИСЛОТАМИ

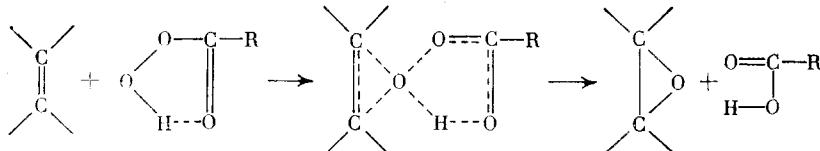
Окисление олефинов надкислотами подробно изучено; наряду с данными по кинетике и механизму отдельных реакций в литературе последних лет имеется ряд обзоров<sup>47, 64-66</sup> и монографий<sup>67, 68</sup>, посвященных реакции Прилежаева.

Ранее<sup>68, 69</sup> предполагалось, что эпоксирующей частицей является свободный гидроксоний-катион  $\text{OH}^+$ , атакующий олефин по реакции:



Однако, как выяснилось, реакция Прилежаева не подвержена общему кислотному катализу.

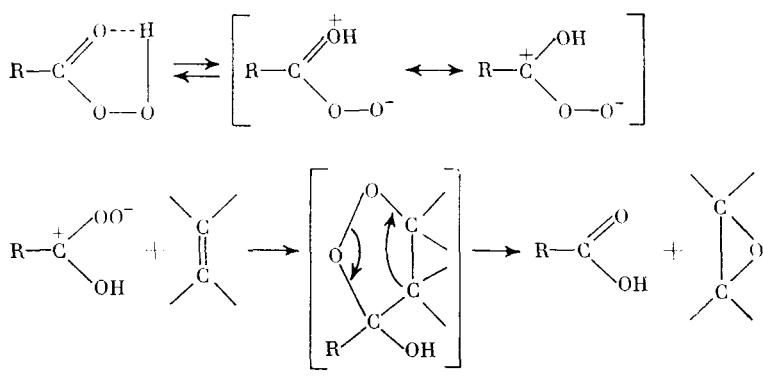
Позднее, при изучении кинетики эпоксидирования различных олефинов надкислотами<sup>70-73</sup>, было высказано предположение, что образование эпоксида протекает через  $\pi$ -комплекс:



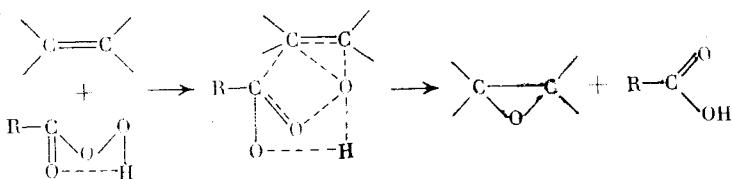
Образование внутримолекулярной водородной связи в надкислотах было впервые отмечено и доказано Эмануэлем и сотр.<sup>74</sup>.

Реакционная схема эпоксидирования олефинов, предложенная в работах<sup>70, 71</sup>, в общем удовлетворительно согласуется с основными закономерностями процесса<sup>67, 75</sup>. Она легко объясняет необратимость реакции и энергетическую характеристику процесса, поскольку образование комплекса снижает энергию, необходимую для отрыва атома кислорода от надкислоты и переноса его на  $\text{C}=\text{C}$ -связь.

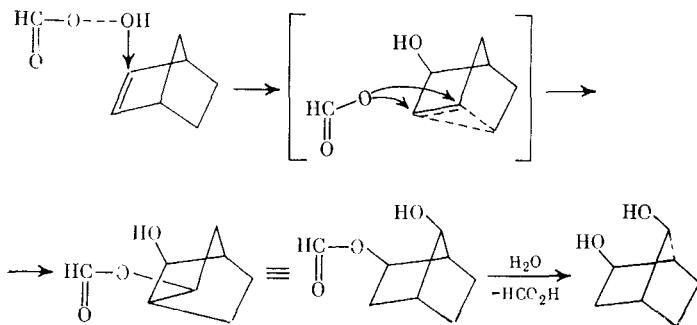
В сильно полярных растворителях возможно протекание реакции эпоксидирования по механизму биполярного 1,3-присоединения<sup>67, 76</sup>:



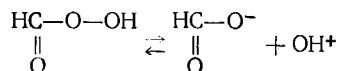
или



Для реакции Прилежаева характерна высокая стереоспецифичность, приводящая к чистому *cis*-присоединению атома кислорода с сохранением конфигурации заместителей, имеющихся у двойной связи<sup>67</sup>. Однако наличие мостиковой структуры в бициклоолеинах приводит в ряде случаев к аномальному течению реакции эпоксидирования. Так, в одной из ранних работ<sup>77</sup> было найдено, что при окислении норборнена надмуравьиной кислотой образуется единственный продукт — *cis*-норкамфандиол-2,7. Авторы предположили, что реакция идет с перегруппировкой Вагнера — Meerweina через стадию образования 2-формил-7-окси-норборнана:

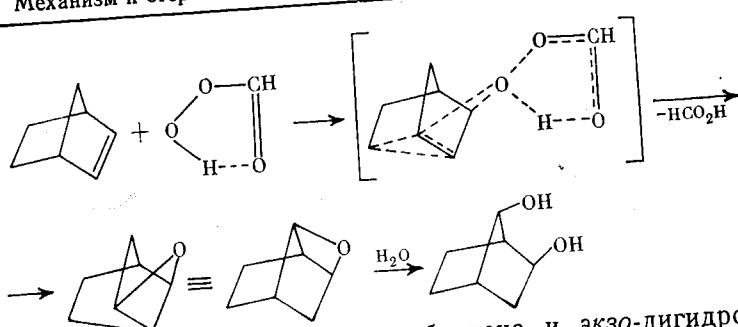


Предложенный механизм основан на диссоциации надмуравьиной кислоты на ионы по уравнению:



Между тем, катион  $\text{HO}^+$  должен обладать высокой энергией<sup>47</sup> и образование его в этих условиях мало вероятно. Не был также выделен и промежуточный продукт — 2-формил-7-оксинорборнан. Эти факты опровергают предложенный авторами<sup>77</sup> механизм.

Согласно современным представлениям<sup>67</sup>, реакцию окисления норборнена надмуравьиной кислотой, по-видимому, можно представить протекающей через стадию образования 2,7-эпоксинорборнана:



При изучении эпоксидирования норборнена надбензойной кислотой<sup>78</sup> найдено, что реакция протекает без перегруппировки Вагнера — Мервейна и в результате образуются соответственно экзо-2,3-эпоксинарборнан и экзо-2,3-эпокси-экзо-5,6-цикlopентаннорборнан (выход в обоих случаях 80%). Эти результаты подтверждены Гассманом с сотр.<sup>79</sup>, которые, окисляя бицикло[2,2,1]гептен-2-он-7 и бицикло[2,2,1]гептен-2-анти-7-ол надбензойной кислотой, установили, что в обоих случаях реакция протекает также без перегруппировки Вагнера-Мервейна и в результате образуются экзо-продукты: экзо-2,3-эпоксибицикло[2,2,1]гептанон-7 и экзо-2,3-эпоксибицикло[2,2,1]гептан-анти-7-ол.

Образование эндо-продуктов имеет место при окислении надкислотами норборнадиена<sup>80-82</sup>. В цитируемых работах показано, что образую-

Соотношение экзо- и экзо-продуктов, полученных в результате эпоксидирования норборнена и его гомологов *M*-хлорнадбензойной кислотой

Углеводород	Состав продуктов, %	
	экзо-формы	эндо-формы
Норборнен	99,0	1,0
7,7-Диметилнорборнен	12,0	88,0
1-Метилнорборнен	99,0	1,0
2-Метилнорборнен	99,5	0,5
1, 7, 7-Триметилнорборнен	5,0	95,0

ТАБЛИЦА 9

Скорости эпоксидирования олефинов надкислотами

Углеводород	Относительная скорость эпоксидирования		Углеводород	Относительная скорость эпоксидирования	
	пероксибензимидовой кислотой	надуксусной кислотой		пероксибензимидовой кислотой	надуксусной кислотой
	0,4	0,039		1,46	—
	0,9	1,0		0,92	1,43
	1,3	1,0		2,03	1,36
	2,1	7,95		3,8	1,2
	3,5	—			
	1,0	1,0			

щийся эндо-2,3-эпоксинорборнен частично претерпевает перегруппировку, в результате которой образуется эндо-бицикло[3,1,0]гексен-2-аль-6<sup>80</sup>, либо эндо-9-формилбицикло[3,1,0]гексен-2<sup>82</sup>. Эндо-Направление окисления для норборнадиена и его гомологов наиболее вероятно потому,

ТАБЛИЦА 10  
Выходы эндо-окисей при эпоксидировании  
R-5-норборненов

R	Выход окиси, %
COOCH <sub>3</sub>	39
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OOCCH <sub>3</sub>	53
(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OOCCH <sub>3</sub>	39

ТАБЛИЦА 11  
Окисление производных норборнена  
надкусной кислотой при 20°

Соединение	Выход окиси, %
	80
	72
	55*
	51

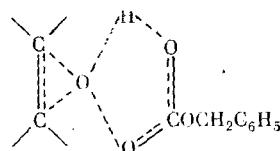
\* Дицикlopентадиен в этих условиях образует 30% окиси строения



и 25% окиси строения



межуточный комплекс олефин — надкусная кислота строения (XVII):



(XVII)

Этот факт является прямым подтверждением механизма<sup>70, 74</sup> эпоксидирования олефинов надбензойными кислотами, описанного выше.

что для данных систем отсутствует экранирование двойной связи атомами водорода при углеродных атомах C(5) и C(6)<sup>83</sup>.

Браун с сотр.<sup>84</sup>, исследуя стереохимию эпоксидирования норборнена и его гомологов с последующим восстановлением продуктов литием в этилендиамине, нашли, что во всех случаях образуется смесь эндо- и экзо-окисипроизводных (табл. 8). Авторы<sup>84</sup> показали также, что наличие 7,7-диметильного заместителя в молекуле норборнена уменьшает общую скорость эпоксидирования в 100 раз, а скорость экзо-атаки — в 1000 раз; эпоксидирование в этих случаях протекает в основном через эндо-атаку реагента (табл. 8).

При исследовании стереоселективности окисления двойных связей олефинов надкислотами показано<sup>85</sup>, что пероксибензимидовая кислота среди прочих надкислот (например, CH<sub>3</sub>COOOH) является менее стереоселективным реагентом по отношению к двойным связям. В табл. 9 приведены относительные скорости эпоксидирования олефинов пероксибензимидовой и надкусной кислотами (скорости реакций указанных кислот с циклогексеном приняты за 1).

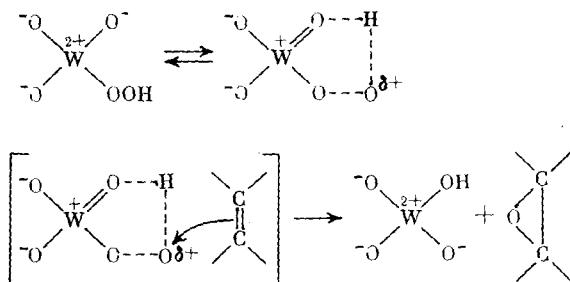
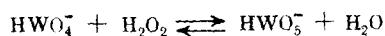
При исследовании окисления 5-замещенных норборненов о-бензилмонопероксикарбоновой кислотой — весьма эффективным эпоксидирующим агентом, дающим в основном эндо-окиси, найдено<sup>86</sup>, что в процессе реакции образуется про-

В табл. 10 приведены выходы эндо-окисей 5-замещенных норборненов, получаемых реакцией соответствующих углеводородов с *o*-бензил-монопероксикарбоновой кислотой.

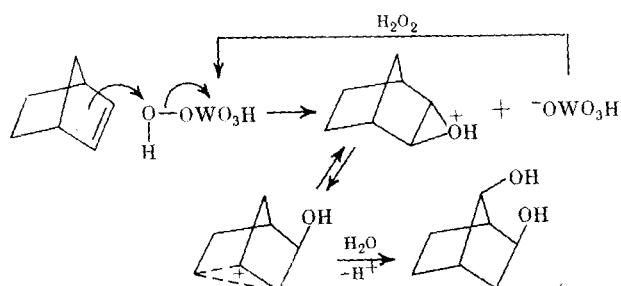
Окисление производных норборнена надуксусной кислотой происходит в основном через *экзо*-атаку двойной связи<sup>87</sup>. Выход образующихся при этом *экзо*-эпоксидов приведен в табл. 11.

#### V. РЕАКЦИИ С ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

Окисление олефинов перекисью водорода подробно изучено<sup>47</sup>. Реакция ускоряется в присутствии вольфрамовой кислоты и вольфраматов. Механизм эпоксидирования может быть представлен следующим образом<sup>88-90</sup>:



В одной из ранних работ<sup>91</sup> указывается, что при взаимодействии норборнена с раствором перекиси водорода в *трет*-бутиловом спирте в присутствии вольфрамовой кислоты продуктом реакции является *экзо*-син-норборнандиол-2,7, а не эпоксид. Предложенный авторами механизм, однако, включает стадию образования эпоксида:

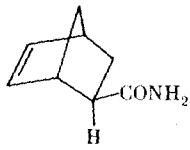


Наличие перегруппировки, обусловленной структурой эпоксирующего углеводорода, является доказательством катионной природы реакции присоединения, катализируемой вольфрамовой кислотой, так как в случае возникновения соответствующего бициклорадикала перегруппировки не наблюдается<sup>92</sup>.

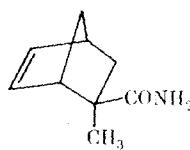
Аномально протекает эпоксидирование норборненовых углеводородов, содержащих функциональные группы. В работах<sup>93, 94</sup> показано, что при *экзо*-расположении функциональных групп единственным продуктом реакции является эпоксид. Эндо-Конфигурация карбоксильной<sup>93, 95</sup>, оксиметильной<sup>94, 96</sup>, карбометоксильной<sup>97</sup> групп приводит полностью или частично к образованию трициклических структур, содержащих гетероатом.

В более поздней работе<sup>98</sup> изучено окисление перекисью водорода стереоизомерных карбоксамидов норборненового ряда. Авторы показа-

ли, что окисление экзо-карбоксамидов (XVIII) и (XIX), содержащих напряженную двойную связь, протекает легко с образованием соответствующих эпоксидов, имеющих экзо-конфигурацию.

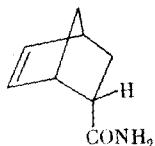


(XVIII)

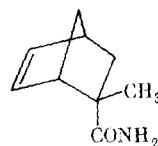


(XIX)

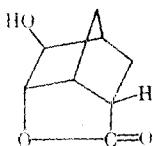
Эпоксидирование стереоизомерных эндо-карбоксамидов (XX) и (XXI) приводит к образованию лактонов (XXII) и (XXIII),



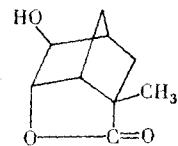
(XX)



(XXI)



(XXII)



(XXIII)

благодаря нуклеофильной атаке атома углерода карбонильной группы по направлению к несущему положительный заряд атому углерода в промежуточном комплексе, образованном при электрофильной атаке надкислоты по двойной связи норборнена.

\* \* \*

Обзор литературных данных по окислению бициклических углеводородов с мостиковой связью показывает, что реакции окисления указанных углеводородов представляют теоретический интерес, особенно с точки зрения стереохимии. Следует ожидать, что некоторые из этих реакций в будущем найдут применение в химической промышленности.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Пат. США 2932630 (1960); РЖХим, 1962, ЗП147.
- G. Sartori, F. Ciampelli, N. Cameli, *Chemica e industria*, 45, 1478 (1963).
- T. Saegusa, T. Tsujino, J. Furukawa, *Makromolek. Chem.*, 78, 231 (1964).
- Авт. свид. СССР № 514852 (1974); Бюлл. изобр., 1976, № 19, 61.
- A. Gagneux, C. A. Grob, *Helv. Chim. Acta*, 42, 2006 (1959).
- H. Kwart, J. L. Nyce, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2601 (1964).
- D. Elag, J. Rokach, *J. Chem. Soc.*, 1965, 800.
- H. Hock, F. Depke, *Ber.*, 84, 386 (1951).
- A. Н. Несмеянов, К. А. Печерская, А. Н. Ахрамович, Л. М. Минакова, ДАН СССР, 121, 660 (1958).
- В. В. Вороненков, Ю. Г. Осокин, Е. А. Лазурин, III Всесоюзн. конф. по жидкоконтактному окислению органических соединений, Тезисы докладов, Минск, 1975, стр. 55.
- В. В. Вороненков, Ю. Е. Шапиро, В. Д. Сухов, Е. А. Лазурин, ДАН СССР, 215, 101 (1974).

12. А. Н. Несмеянов. Уч. зап. МГУ, вып. 132, 1950, стр. 5, 571.
13. В. В. Вороненков, Е. А. Лазурин, Ю. Г. Осокин, Тезисы II Всесоюзн. симпозиума по органическому синтезу, М., 1976, стр. 93.
14. В. В. Вороненков, Л. Ф. Титова, ДАН СССР, 199, 601 (1971).
15. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», М., 1965, стр. 9.
16. Г. Н. Кошель, М. И. Фарберов, О. П. Яблонский, ДАН СССР, 222, 360 (1975).
17. F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 80, 2465 (1965).
18. Т. В. Филиппова, Э. А. Блюмберг, Л. И. Касьян, Я. Л. Летучий, Л. А. Сильченко, ДАН СССР, 210, 644 (1973).
19. Т. В. Филиппова, В. А. Беляков, Э. А. Блюмберг, см. <sup>10</sup>, стр. 27.
20. Р. Тернер, в сб. Теоретическая органическая химия, ИЛ, М., 1963, стр. 89.
21. Н. С. Зефиров, В. И. Соколов, Успехи химии, 36, 243 (1967).
22. W. Pritchow, H. Rosner, J. prakt. Chem., 317, 990 (1975).
23. A. Padwa, L. Brodsky, Tetrahedron Letters, 1973, 1045.
24. H. E. Zimmerman, D. F. Juers, McCall, B. Schroder, J. Am. Chem. Soc., 93, 3662 (1971).
25. D. L. Garin, D. J. Cooke, Chem. Commun., 1972, 33.
26. C. W. Jefford, A. F. Boschung, Helv. Chim. Acta, 57, 2257 (1974).
27. P. D. Bartlett, A. P. Schaap, J. Am. Chem. Soc., 92, 3223 (1970).
28. S. Mazur, C. S. Foote, Там же, 92, 3225 (1970).
29. S. K. Lower, M. A. Elsaued, Chem. Rev., 66, 199 (1966).
30. D. R. Kearns, Там же, 71, 395 (1971).
31. В. В. Вороненков, Успехи химии, 44, 673 (1975).
32. P. D. Bartlett, M. S. Ho, J. Am. Chem. Soc., 96, 627 (1974).
33. J. H. Wieringa, J. Strating, H. Wynberg, Tetrahedron Letters, 1972, 169.
34. W. H. Richardson, V. Hodje, J. Org. Chem., 35, 1216 (1970).
35. C. W. Jefford, A. F. Boschung, Helv. Chim. Acta, 57, 2242 (1974).
36. E. S. Gould, R. R. Hiatt, K. C. Irwin, J. Am. Chem. Soc., 90, 4573 (1968).
37. M. Spadlo, Z. Pokorska, Chemik (PRL), 27, N 4, 124 (1974).
38. Пат. ФРГ 1251298 (1967); РЖХим., 1970, 2Н52.
39. И. К. Алферова, А. Ф. Павличев, Х. Е. Хчаян, Хим. пром., 1973, 254.
40. В. Н. Сапунов, И. Маргитфальви, Л. К. Золотарева, Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 74, 17 (1973).
41. L. Červený, A. Marhoul, V. Ružička, Chem. prum., 28, 299 (1973).
42. R. A. Scheldon, Rev. trav. chim., 92, 253, 367 (1973).
43. М. И. Фарберов, Г. А. Стоjkова, А. В. Бондаренко, А. Л. Глускер. Нефтехимия, 10, 218 (1970).
44. С. И. Крюков, Докт. дисс., МИТХТ им. М. В. Ломоносова, М., 1970.
45. М. И. Фарберов, Г. А. Стоjkова, А. В. Бондаренко, Нефтехимия, 11, 578 (1971).
46. М. И. Фарберов, Л. В. Мельник, Б. Н. Бобылев, В. А. Подгорнова, Кинетика и катализ, 12, 1144 (1971).
47. Д. И. Метелица, Успехи химии, 41, 1737 (1972).
48. Р. Б. Свityч, О. П. Яблонский, А. А. Петухов, В. А. Беляев, А. Л. Бучаченко, в сб. Исследование и разработка технологии процессов получения мономеров для СК, Ярославль, 1973, стр. 116.
49. T. N. Baker, G. J. Mains, M. N. Sheng, J. G. Zajacek, J. Org. Chem., 38, 1145 (1973).
50. K. Krabetz, Chem. Ing. Techn., 46, 1029 (1974).
51. В. А. Гавриленко, Е. И. Евзерихин, В. А. Колосов, Г. М. Ларин, И. И. Моисеев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1954.
52. В. Н. Сапунов, И. Маргитфальви, Н. Н. Лебедев, Кинетика и катализ, 15, 1183 (1974).
53. И. П. Скибида, П. Кок, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 2691.
54. П. Кок, И. П. Скибида, Ж. физ. химии, 48, 2400 (1974).
55. А. В. Бондаренко, Г. В. Цилорик, М. И. Фарберов, И. И. Глазырина, Нефтехимия, 12, 250 (1972).
56. В. А. Беляев, В. В. Вороненков, З. А. Покровская, О. П. Яблонский, Там же, 14, 438 (1974).
57. В. В. Вороненков, III Всесоюзн. конф. «Стереохимия и конформационный анализ в органическом и нефтехимическом синтезе», Тезисы докладов, Баку — Сумгаит, 1976, стр. 33.
58. В. В. Вороненков, Е. А. Лазурин, В. А. Беляев, Ю. Е. Шапиро, О. П. Яблонский, Там же, стр. 22.
59. G. R. Howe, R. R. Hiatt, J. Org. Chem., 36, 2493 (1971).
60. Г. А. Толстиков, В. П. Юрьев, У. М. Джемилев, Успехи химии, 44, 645 (1975).
61. В. П. Юрьев, Г. А. Толстиков, И. А. Гайлюнас, А. А. Поздеева, Деп. ВИНИТИ, № 4837—72; 2.10.1972.
62. Г. А. Толстиков, У. М. Джемилев, В. П. Юрьев, Ф. Б. Германов, С. Р. Рафиков, ДАН СССР, 196, 588 (1971).

63. Б. А. Арбузов, З. С. Исаева, Ю. Ю. Салитов, ДАН СССР, 137, 589 (1961).
64. J. Rouchaud, Ind. chim. Belge, 37, 741 (1972).
65. Н. М. Эмануэль, в сб. Проблемы кинетики элементарных химических реакций, «Наука», М., 1973, стр. 31.
66. G. Berti, Topics Stereochemistry. v. 7, N. Y., 1973, 93.
67. Е. Н. Прилежаева, Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление, «Наука», М., 1974, стр. 59.
68. М. С. Малиновский, Окиси олефинов и их производные, М., Госхимиздат, 1961, стр. 67.
69. F. L. Weisenborn, D. Taub, J. Am. Chem. Soc., 74, 1329 (1952).
70. P. D. Bartlett, Rec. Chem. Progr., 11, 47 (1950).
71. B. M. Lynch, K. H. Pausacker, J. Chem. Soc., 1955, 1525.
72. M. Vilks, Bull. soc. chim. France, 1959, 401.
73. R. Huisgen, Angew. Chem., 72, 359 (1960).
74. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Успехи химии, 84, 275 (1955).
75. А. А. Ахрем, А. М. Мусеенков, В. Н. Добринин, Там же, 37, 1025 (1968).
76. H. Kwart, D. M. Hoffman, J. Org. Chem., 31, 419 (1966).
77. H. Kwart, W. G. Vosburgh, J. Am. Chem. Soc., 76, 5400 (1954).
78. S. B. Soloway, S. J. Cristol, J. Org. Chem., 25, 327 (1960).
79. P. G. Gassman, P. G. Pape, Там же, 29, 160 (1964).
80. J. T. Taub, G. H. Whitham, J. Chem. Soc., 1964, 1189.
81. K. B. Wiberg, A. J. Ashe, Tetrahedron Letters, 1965, 1553.
82. J. Meinwald, S. S. Labana, L. L. Labana, G. H. Wahl, Там же, 1965, 1789.
83. Б. А. Азовская, Е. Н. Прилежаева, Успехи химии, 41, 1038 (1972).
84. H. C. Brown, J. Kawakami, S. Ikegami, J. Am. Chem. Soc., 92, 6914 (1970).
85. R. G. Carlson, N. S. Behn, G. Cowles, J. Org. Chem., 36, 3832 (1971).
86. R. M. Coates, J. W. Williams, Там же, 39, 3054 (1974).
87. C. Duschek, W. Grimm, H. Hampel, R. Jauch, W. Pritzkow, R. Rosner, J. prakt. Chem., 317, 1027 (1975).
88. Z. Raciszewski, J. Am. Chem. Soc., 82, 1267 (1960).
89. H. C. Stevens, A. J. Kaman, Там же, 87, 734 (1965).
90. B. H. Сапунов, Н. Н. Лебедев, Ж. общ. химии, 2, 273 (1966).
91. K. A. Saegebarth, J. Org. Chem., 24, 1212 (1959).
92. S. J. Cristol, G. D. Brindell, J. Am. Chem. Soc., 76, 5699 (1954).
93. G. Berti, F. Bottari, B. Macchia, Gazz. chim. ital., 90, 1763 (1960).
94. H. Henbest, B. Nickolls, J. Chem. Soc., 1959, 221.
95. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, В. Г. Бухаров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1958, 192; 1957, 91.
96. М. С. Малиновский, Л. И. Касьян, Д. С. Крамская. Ж. орг. химии, 5, 626 (1969).
97. М. С. Малиновский, Л. И. Касьян, В. Д. Овсянин, В. И. Авраменко, Там же, 6, 1173 (1970).
98. М. С. Малиновский, Л. И. Касьян, В. Д. Овсянин, Ю. Ю. Салитов, П. Б. Терентьев, О. Жук, Химия гетероцикл. соед., 1974, 29.

Научно-исследовательский институт мономеров для СК,  
г. Ярославль  
Ярославский политехнический институт