

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

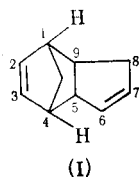
I. ВВЕДЕНИЕ

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 мономеров¹⁻⁴ для производства высокомолекулярных соединений с ценными техническими свойствами, получаемыми главным образом растворной полимеризацией и сополимеризацией в присутствии катализаторов Циглера — Натта.

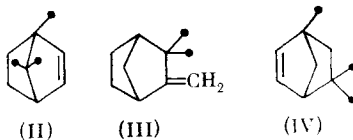
Благодаря сложной пространственной структуре бициклические углеводороды с мостиковой связью являются превосходными объектами для изучения механизма и стереохимических закономерностей химических реакций⁵⁻⁷, из которых особый интерес представляют реакции окисления.

II. АВТООКИСЛЕНИЕ

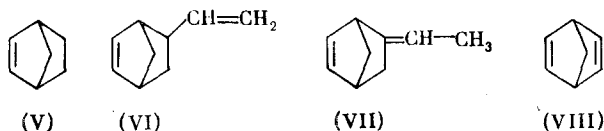
Подвергнув автоокислению дициклопентадиен (I), Хок и Делке⁸ нашли, что первичными продуктами реакции являются гидроперекиси в положениях 5 и 8; положения 1 и 4 (в голове моста бициклической системы) остаются незатронутыми.



Наиболее полно окисление кислородом некоторых бициклических углеводородов — производных бицикло[2,2,1]гептана впервые было описано Несмеяновым с сотр.⁹ 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)^{10, 11} (рис. 1).



Несмеянов^{9, 12} дал объяснение химической пассивности α -С_{трет}-Н-связи в указанных системах, сущность которого сводится к следующему: реакционная способность связи С—Н в углеводородах зависит от ее

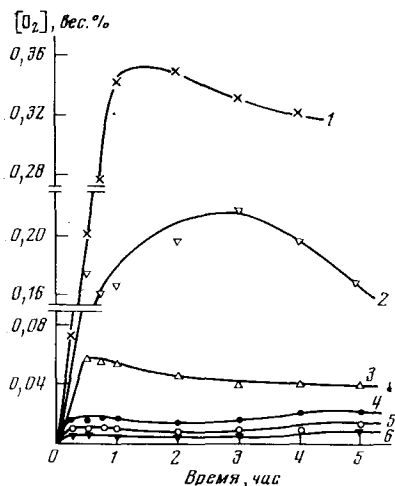


Рис. 1

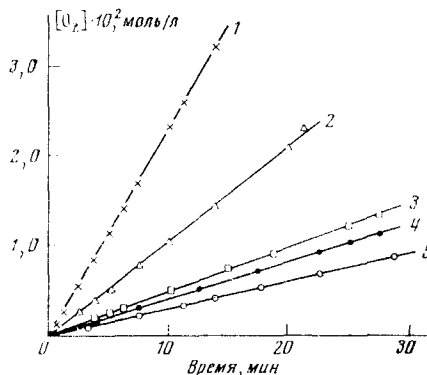


Рис. 2

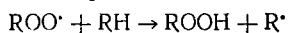
Рис. 1. Кинетические кривые накопления гидроперекисей (в расчете на активный кислород) при 95°С; 1 — винилциклогексен, 2 — тетрагидроинден, 3 — дихлоропентадиен, 4 — винилнорборнен, 5 — этилнорборнен, 6 — норборнен

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

прочности, которая уменьшается, если имеет место σ, π -сопряжение. Последнее максимально осуществляется лишь в том случае, когда С—Н-связь и оси « π -электронных» облаков близки к параллельности; если же они перпендикулярны, сопряжение пропадает и не оказывает влияния на С—Н-связь. В указанных выше углеводородах (I) — (VIII) α -С_{трет}-Н-

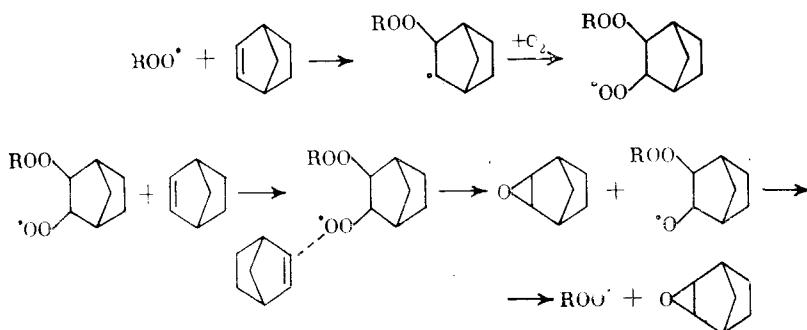
связь жестко закреплена в положении, близком к перпендикулярному относительно осей « π -электронных» облаков, что приводит к выключению σ, π -сопряжения α -С_{трет}—Н-связи и к уменьшению ее химической активности. Из этих представлений Несмеянова следует, что наиболее склонной к окислению в циклоолефинах должна быть аксиальная α -С—Н-связь, так как эта связь в отличие от экваториальной С—Н-связи имеет максимальную степень σ, π -сопряжения, что подтверждается экспериментально^{11, 13}.

Дальнейшее объяснение пассивности α -С_{трет}—Н-связи в производных бицикло[2,2,1]гептана связано с представлениями о структуре переходного состояния¹⁴. Известно¹⁵, что образование гидроперекиси — первичного продукта окисления — протекает по схеме:



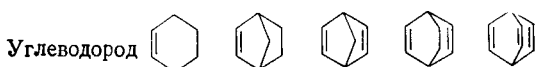
Возникновение радикала R^\bullet связано с переходом атома углерода С—Н-связи из sp^3 - в sp^2 -гибридное состояние. Поскольку жесткая структура производных бицикло[2,2,1]гептана делает невозможным такой переход, то, очевидно, С—Н-связи этого углеводорода должны быть химически пассивными в радикальных реакциях, что согласуется с экспериментальными данными¹⁰. Следует отметить, что концепция рассмотрения структуры переходного состояния с учетом энергии цикла была использована для объяснения различной скорости окисления циклопарафинов C_5 — C_{10} ¹⁶.

Весьма интересными оказались данные по окислению бицикло[2,2,1]гептена-2 в присутствии инициаторов. Майо¹⁷ обнаружил, что при окислении кислородом бицикло[2,2,1]гептена-2 в присутствии азоизобутиронитрила (АИБН) образуется окись. В дальнейшем было показано¹⁸, 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^{19, 20} показало, что образование эпоксида из норборнена 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^{20, 21} (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-

Относительные скорости автоокисления углеводородов ²²

ТАБЛИЦА 1

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> -Ксилол	0,73
Дициклопентадиен	8,21	<i>n</i> -Изопропилтолуол	1,27	<i>m</i> -Ксилол	0,67
Норборнен	7,82	<i>o</i> -Этилтолуол	1,05	Толуол	0,28

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

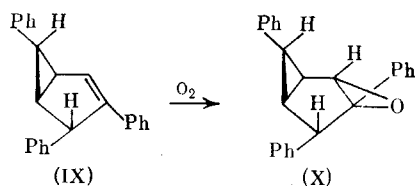
ТАБЛИЦА 2

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

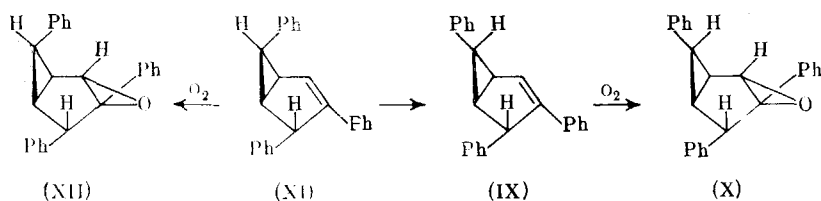
Растворитель	Состав продуктов, %	
	(XII)	XIII)
CH ₃ CN	39	61
CH ₃ COC(CH ₃) ₂	53	47
CH ₃ COCH ₃	65	35

сопоставлением относительных скоростей автоокисления углеводородов различных классов ²² (табл. 1). Из табл. 1 видно, что олефины окисляются значительно легче, чем алкилароматические углеводороды. Это объясняется, вероятно, тем, что сопряжение в аллильном радикале больше, чем в бензильном. Продуктами окисления олефинов (так же, как и циклоолефинов) являются гидроперекиси, ненасыщенные спирты и кетоны, т. е. продукты окисления по C—H-связи, находящейся в α -положении к двойной связи. Для норборненовых углеводородов характерны также высокие скорости реакции автоокисления, но окислению у них подвергается не α -C—H-связь, а двойная связь в цикле.

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

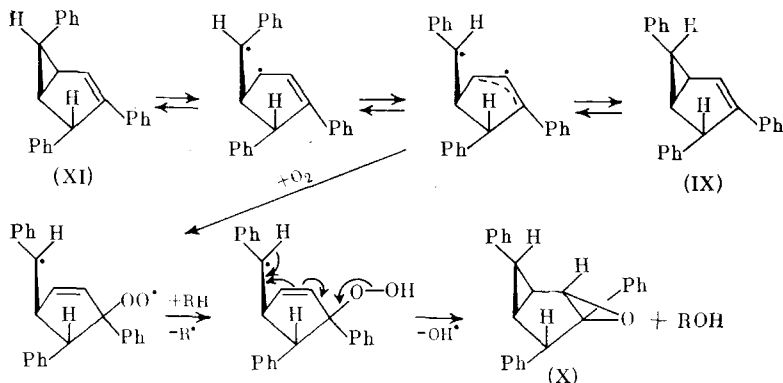


В случае же *экзо-эндо*-3,4,6-трифенилбицикло[3,1,0]гексена-2 (XI) наряду с соответствующей *экзо-эндо*-окисью (XII) образуется также *экзо-экзо*-2,4,6-трифенилбицикло[3,1,0]гексен-2 (IX) и его *экзо-экзо*-окись (X):



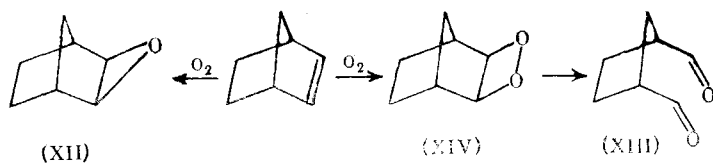
Очевидно, в данном случае углеводород (XI) не только переходит в окись (XII), но и изомеризуется в углеводород (IX), окисляющийся в соединение (X). Для доказательства процесса изомеризации авторы²³ нагревали углеводороды (IX) или (XI) в атмосфере азота и получили равновесную смесь углеводородов (IX) и (XI) в соотношении 16 : 1.

На основании литературных данных^{24, 25} 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):

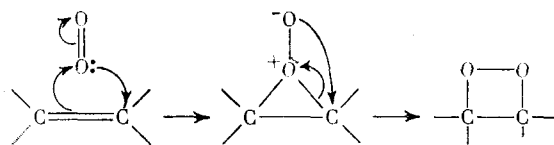


При изучении сенсibilизированного фотоокисления норборнена синглетным кислородом при комнатной температуре в различных растворителях найдено²⁶, что во всех случаях образуется смесь *экзо*-окиси норборнена (XII) и *цис*-циклопентан-1,3-диальдегида (XIII) (табл. 2).

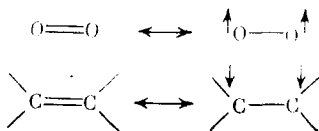
Авторы²⁶ считают, что диальдегид получается через стадию диоксетана (XIV),



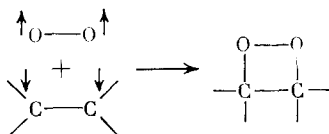
механизм образования которого может быть представлен следующим образом^{27, 28}:



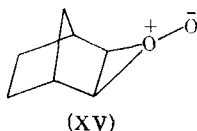
Однако, на наш взгляд, диоксетан может получаться иным путем. В присутствии сенсibilизатора системы двойных связей углеводорода и кислорода переходят в возбужденные триплетное и синглетное состояния²⁹⁻³¹:



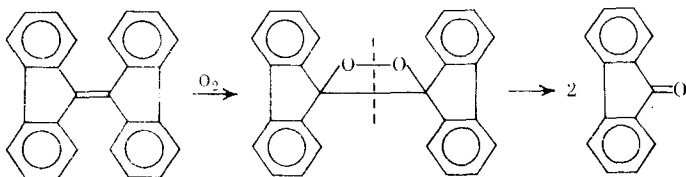
Вследствие того, что образующиеся частицы парамагнитны, синтез диоксетана можно рассматривать не как полярное, а как гомолитическое взаимодействие:



Механизм образования *экзо*-окиси норборнена авторы работы²⁸ окончательно не выяснили, однако предполагают, что предшественниками эпоксида могут быть диоксетан (XIV), либо перэпоксид (XV):



Следует отметить, что реакция сенсibilизированного 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^{27, 32, 33}. Например, фотоокисление 9,9'-дифлуоренилидена, имеющего напряженную двойную связь, протекает с образованием флуоренона через промежуточную стадию диоксетана³⁴ по схеме:



Джеффорд с сотр.³⁵ исследовали также фотоокисление синглетным кислородом 2-метилнорборнена-2, 2-метиленнорборнана и их 7,7-диметильных производных в присутствии сенсibilизатора. Авторы³⁵ 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	
		<i>экзо</i> -атаки	<i>эндо</i> -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

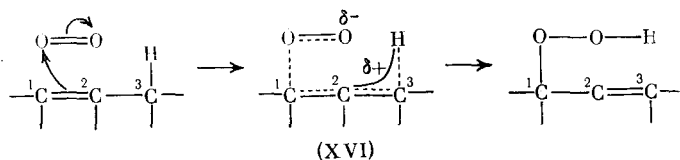
ТАБЛИЦА 4

Соотношения скоростей *экзо*- и *эндо*-атаки ($v_{\text{экзо}}/v_{\text{эндо}}$) синглетного кислорода на двойную связь бициклических углеводородов³⁵

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-метилциклопентена, а скорость *экзо*-атаки снижается примерно в 250 раз при введении метильных заместителей в 2-метилнорборнен-2 в положение 7,7.

Авторами³⁵ предложен следующий механизм, учитывающий геометрию переходного состояния реакции образования гидроперекиси:



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

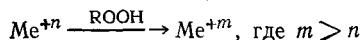
Присоединение атома кислорода к первому атому углерода двойной связи приводит к появлению на центральном атоме углерода аллильного фрагмента положительного заряда $\delta+$, который делокализуется посредством гиперконъюгации с $C-H$ -связью, находящейся в α -положении к $C=C$ -связи. Образование гидроперекиси завершается переходом сопряженного γ -H-атома к O-центру и миграцией двойной связи. Смещение двойной связи в углеводородах было доказано с помощью дейтерированной метки³⁵.

III. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ГИДРОПЕРЕКИСЯМИ

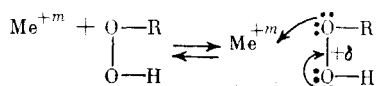
Эпоксидирование олефинов гидроперекисями протекает в присутствии катализаторов. В качестве последних рекомендуется использовать металлы, ионы которых должны обладать следующими основными свойствами³⁶: высоким положительным зарядом; наличием вакантных электронных орбит (d -орбит), способных принимать 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.³⁷. Наибольшее распространение получили соединения Mo, W, V и Cr, которые можно применять как одни, так и с добавками Fe, Ni, Mn, Co³⁸. Предложенные катализаторы могут быть гомогенными и гетерогенными. Наиболее активны гомогенные системы: карбоксилаты и ацетилацетонаты молибдена и ванадия, алкилмолибдаты, комплексы MoO_3 и WO_3 с органическими кислород-, азот- и серусодержащими соединениями и др.³⁹. Из перечисленных катализаторов предпочтение отдается соединениям молибдена, обеспечивающим высокую селективность процесса эпоксидирования⁴⁰⁻⁴².

Механизм эпоксидирования олефинов гидроперекисями в присутствии металлов переменной валентности предложен Гоулдом³⁶ и нашел подтверждение во многих работах⁴³⁻⁵⁰. На основании указанных работ механизм жидкофазного эпоксидирования олефинов гидроперекисями может быть представлен в следующем виде:

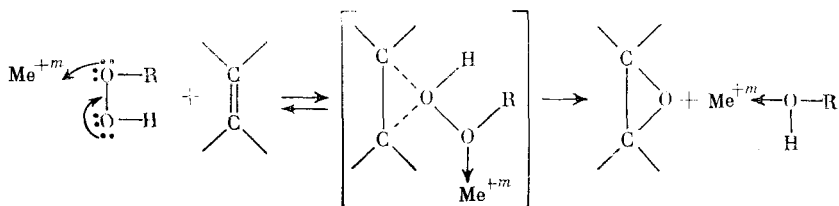
- 1) быстрая и необратимая активация катализатора:



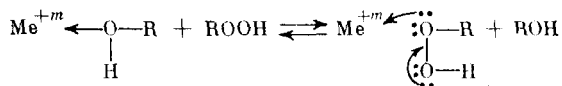
- 2) быстрая и обратимая реакция комплексообразования:



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



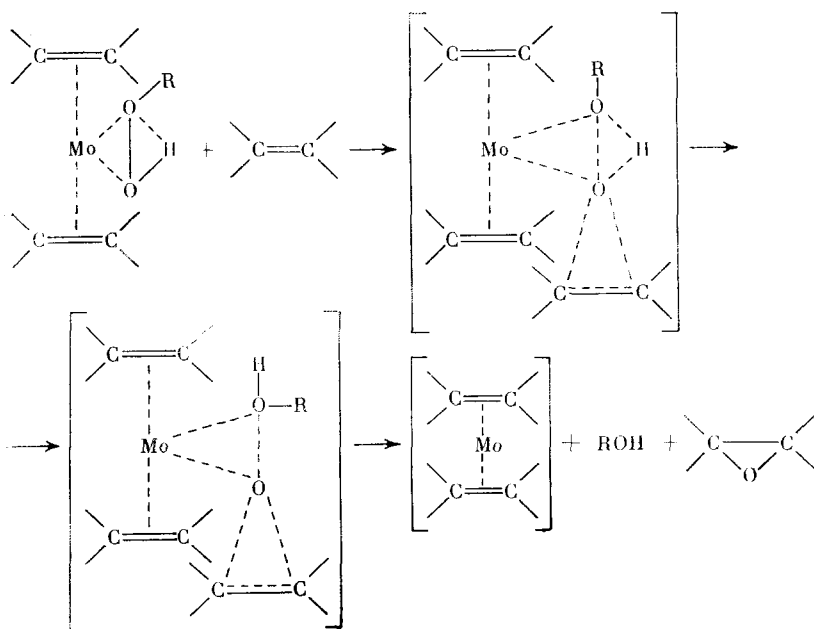
- 4) быстрый обратимый обмен лигандами:



При окислении олефинов гидроперекисью этилбензола в присутствии резината молибдена $R-C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix} Mo \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix}$ показано⁵¹, что при до-

бавлении гидроперекиси валентность металла изменяется: Mo^{5+} переходит в Mo^{6+} , причем в процессе эпексидирования 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 эпексидирующего агента.

При детальном изучении отдельных стадий реакции эпексидирования циклогексена гидроперекисью этилбензола в присутствии молибденового катализатора авторы⁵² предположили, что образование окиси протекает при взаимодействии гидроперекиси, связанной в комплекс с новой молекулой олефина по следующей реакции:



В работах^{53, 54} при исследовании эпексидирования олефинов гидроперекисью третичного бутила в присутствии диоксо-бис(1,2-циклогексанола) 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 эпексидирование индивидуальных изомерных бутенов гидроперекисью третичного бутила, Фарберов и сотр.⁵⁵ нашли, что наиболее реакционноспособным является *цис*-бутен-2. Это находится в соответствии с отрицательными теплотами гидрирования указанных углеводородов²¹ (табл. 5).

Аналогично показано^{56, 57}, что и в ряду циклоолефинов наиболее легко эпексидируется углеводород с более напряженной двойной связью (табл. 6). Более того, при эпексидировании 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 эпексидирования в присутствии ацетилацетоната молибдена (температура эпексидирования 50°, концентрация углеводорода 4,0 моль/л, концентрация катализатора $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Олефин	$-\Delta H_{\text{гидр}}$ ккал/моль	Константа скорости реакции эпексидиро- вания, л/моль·сек	Относительная скорость эпексидирования
Бутен-1	26,8	$0,08 \cdot 10^{-3}$	1,0
транс-Бутен-2	27,6	$1,08 \cdot 10^{-3}$	14,2
цис-Бутен-2	28,6	$2,74 \cdot 10^{-3}$	36,0

При окислении норборнена, винилнорборнена, циклопентена, циклогексена и камфена гидроперекисью третичного бутила на молибденовом катализаторе⁵⁸ найдено, что относительные скорости эпексидирования указанных углеводородов составляют соответственно 6,5:6,0:5,0:2,0:1. При этом обнаружена обратная зависимость скорости эпексидирования

ТАБЛИЦА 6

Конверсия гидроперекиси третичного бутила при эпексидировании циклоолефинов в присутствии ацетилацетоната молибдена (температура 0° С, молярное соотношение олефин: гидроперекись равно 3:1, концентрация катализатора $1 \cdot 10^{-3}$ моль Мо на 1 моль гидроперекиси, время реакции 30 мин)

Углеводород	Камфен	Винилцикло- гексен	Винил- норборнен
Конверсия гидроперекиси, вес. %	4,0	21,0	26,5

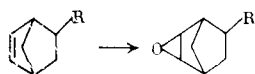
углеводородов от частоты валентных колебаний циклической С—С-связи в ИК-спектрах.

Реакция эпексидирования олефинов гидроперекисями в присутствии катализаторов носит электрофильный характер^{59, 60}. Следовательно, в ряду производных норборнена скорость окисления должна изменяться в зависимости от электроотрицательности заместителя. Это подтверждено в работе⁶¹, авторы которой нашли, что при эпексидировании норборненов гидроперекисью третичного амила в присутствии MoCl_5 соединения с электронодонорными заместителями имеют более высокие начальные скорости окисления, чем соединения, содержащие электроноакцепторные заместители (табл. 7).

Исследована стереохимия каталитического эпексидирования бициклических олефинов с помощью гидроперекисей^{60, 62}. Установлено, что α - и β -пинены, а также Δ^3 - и Δ^4 -карены, имеющие сильно экранированную двойную связь, при окислении гидроперекисью трет-амила в присутствии MoCl_5 образуют только эндо-окиси, поскольку во всех случаях име-

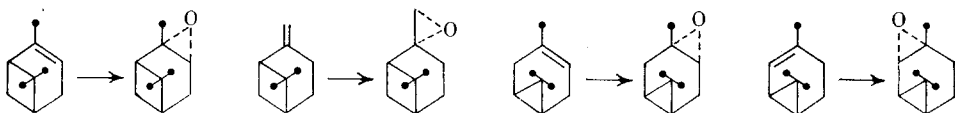
ТАБЛИЦА 7

Скорости окисления C(6)-замещенных производных норборнена гидроперекисью трет-амила⁶¹



R	CO ₂ CH ₃	CH ₂ OCO ₂ CH ₃	OCO ₂ CH ₃	OH	экзо-CN	эндо-CN	Cl	CH ₂ OH	H	CH ₃
$W \cdot 10^7$, моль/л·сек	2	5	6	7	8	9	15	23	35	116

ет место *эндо*-атака реагента:

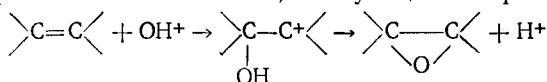


Методика установления конформационного строения окисей терпенового ряда методом ПМР-спектроскопии была разработана Арбузовым с сотр.⁶³

IV. ОКИСЛЕНИЕ НАДКИСЛОТАМИ

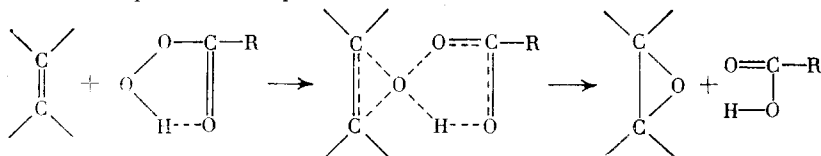
Окисление олефинов надкислотами подробно изучено; наряду с данными по кинетике и механизму отдельных реакций в литературе последних лет имеется ряд обзоров^{47, 64-66} и монографий^{67, 68}, посвященных реакции Прилежаева.

Ранее^{68, 69} предполагалось, что эпоксилирующей частицей является свободный гидроксоний-катион OH^+ , атакующий олефин по реакции:



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

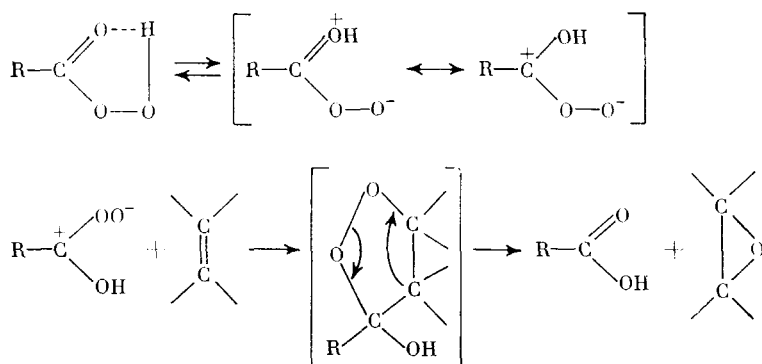
Позднее, при изучении кинетики эпоксидирования различных олефинов надкислотами⁷⁰⁻⁷³, было высказано предположение, что образование эпоксида протекает через π -комплекс:



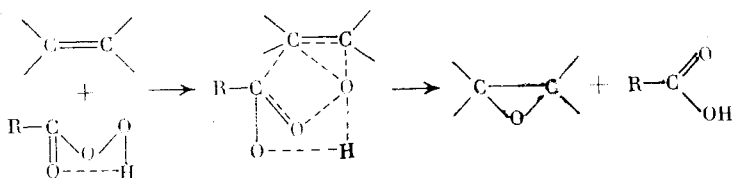
Образование внутримолекулярной водородной связи в надкислотах было впервые отмечено и доказано Эмануэлем и сотр.⁷⁴

Реакционная схема эпоксидирования олефинов, предложенная в работах^{70, 71}, в общем удовлетворительно согласуется с основными закономерностями процесса^{67, 75}. 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.

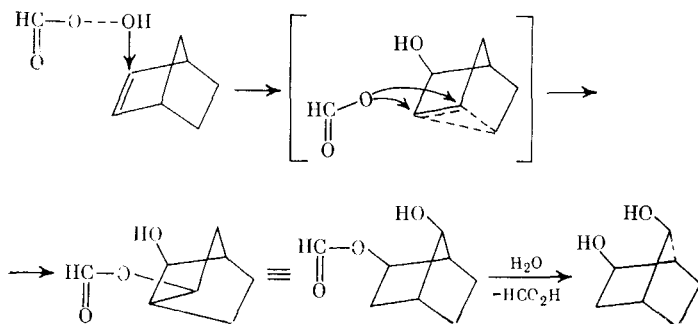
В сильно полярных растворителях возможно протекание реакции эпоксидирования по механизму биполярного 1,3-присоединения^{67, 76}:



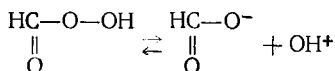
или



Для реакции Прилежаева характерна высокая стереоспецифичность, приводящая к чистому *цис*-присоединению атома кислорода с сохранением конфигурации заместителей, имеющих у двойной связи⁶⁷. Однако наличие мостиковой структуры в бициклоолефинах приводит в ряде случаев к аномальному течению реакции эпексидирования. Так, в одной из ранних работ⁷⁷ было найдено, что при окислении норборнена надмуравьиной кислотой образуется единственный продукт — *цис*-норкамфандиол-2,7. Авторы предположили, что реакция идет с перегруппировкой Вагнера — Меервейна через стадию образования 2-формил-7-оксинорборнана:

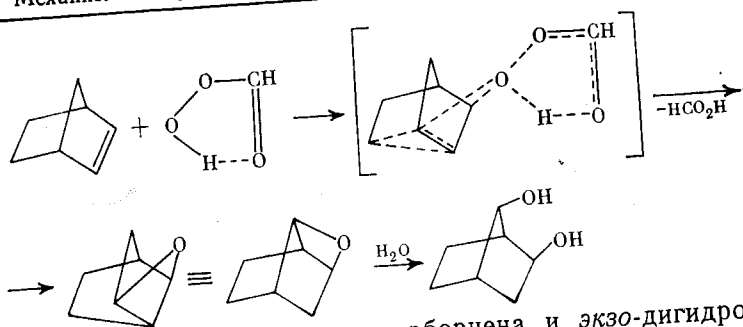


Предложенный механизм основан на диссоциации надмуравьиной кислоты на ионы по уравнению:



Между тем, катион HO^+ должен обладать высокой энергией⁴⁷ и образование его в этих условиях мало вероятно. Не был также выделен и промежуточный продукт — 2-формил-7-оксинорборнан. Эти факты опровергают предложенный авторами⁷⁷ механизм.

Согласно современным представлениям⁶⁷, реакцию окисления норборнена надмуравьиной кислотой, по-видимому, можно представить протекающей через стадию образования 2,7-эпоксинорборнана:



При изучении эпексидирования норборнена и экзо-дигидродициклопентадиена надбензойной кислотой⁷⁸ найдено, что реакция протекает без перегруппировки Вагнера — Мервейна и в результате образуются соответственно экзо-2,3-эпоксинорборнан и экзо-2,3-эпокси-экзо-5,6-циклопентаннорборнан (выход в обоих случаях 80%). Эти результаты подтверждены Гассманом с соотр.⁷⁹, 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 норборнадиена⁸⁰⁻⁸². В цитируемых работах показано, что образую-

ТАБЛИЦА 8

Соотношение эндо- и экзо-продуктов, полученных в результате эпексидирования норборнена и его гомологов *м*-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 эпексидирования олефинов надкислотами

Углеводород	Относительная скорость эпексидирования		Углеводород	Относительная скорость эпексидирования	
	пероксибензими- довой кислотой	надуксусной кислотой		пероксибензими- довой кислотой	надуксус- ной 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^{80, 81}, либо *эндо*-9-формилбицикло[3,1,0]гексен-2⁸². *Эндо*-Направление окисления для норборнадиена и его гомологов наиболее вероятно потому,

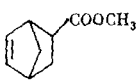


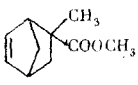
ТАБЛИЦА 10

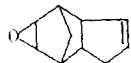
Выходы *эндо*-окисей при эпексидировании R-5-норборненов


R	Выход окиси, %
COOCH ₃	39
(CH ₃) ₂ OCOSCH ₃	53
(CH ₃) ₃ OCOSCH ₃	39

ТАБЛИЦА 11

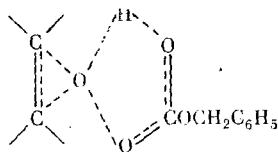
Окисление производных норборнена надуксусной кислотой при 20°

Соединение	Выход окиси, %
	80
	72
	55*
	51

* Дидициклопентадиен в этих условиях образует 30% окиси строения 

и 25% окиси строения 

межуточный комплекс олефин — надкислота строения (XVII):



(XVII)

Этот факт является прямым подтверждением механизма^{70, 74} эпексидирования олефинов надбензойными кислотами, описанного выше.

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

Браун с сотр.⁸⁴, исследуя стереохимию эпексидирования норборнена и его гомологов с последующим восстановлением продуктов литием в этилендиамина, нашли, что во всех случаях образуется смесь *эндо*- и *экзо*-окиспроизводных (табл. 8). Авторы⁸⁴ показали также, что наличие 7,7-диметильного заместителя в молекуле норборнена уменьшает общую скорость эпексидирования в 100 раз, а скорость *экзо*-атаки — в 1000 раз; эпексидирование в этих случаях протекает в основном через *эндо*-атаку реагента (табл. 8).

При исследовании стереоселективности окисления двойных связей олефинов надкислотами показано⁸⁵, что пероксибензиминовая кислота среди прочих надкислот (например, CH₃COOH) является менее стереоселективным реагентом по отношению к двойным связям. В табл. 9 приведены относительные скорости эпексидирования олефинов пероксибензиминовой и надуксусной кислотами (скорости реакций указанных кислот с циклогексеном приняты за 1).

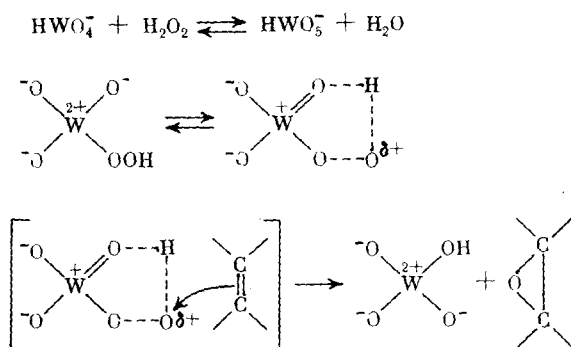
При исследовании окисления 5-замещенных норборненов *о*-бензилмонопероксикарбоновой кислотой — весьма эффективным эпексидирующим агентом, дающим в основном *эндо*-окиси, найдено⁸⁶, что в процессе реакции образуется про-

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

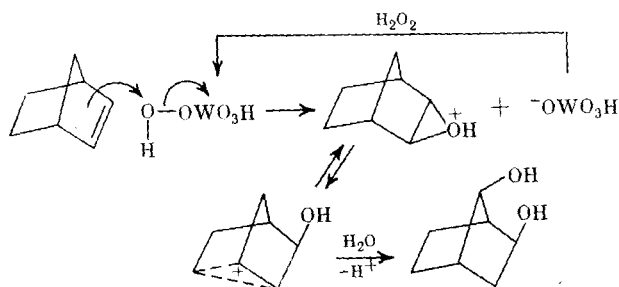
Окисление производных норборнена надуксусной кислотой происходит в основном через *экзо*-атаку двойной связи⁸⁷. Выход образующихся при этом *экзо*-эпоксидов приведен в табл. 11.

V. РЕАКЦИИ С ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

Окисление олефинов перекисью водорода подробно изучено⁴⁷. Реакция ускоряется в присутствии вольфрамовой кислоты и вольфраматов. Механизм эпексидирования может быть представлен следующим образом⁸⁸⁻⁹⁰:



В одной из ранних работ⁹¹ 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:

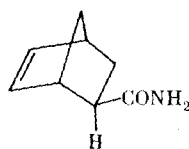


Наличие перегруппировки, обусловленной структурой эпексидирующего углеводорода, является доказательством катионной природы реакции присоединения, катализируемой вольфрамовой кислотой, так как в случае возникновения соответствующего бициклорадикала перегруппировки не наблюдается⁹².

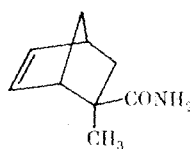
Аномально протекает эпексидирование норборненовых углеводородов, содержащих функциональные группы. В работах^{93, 94} показано, что при *экзо*-расположении функциональных групп единственным продуктом реакции является эпоксид. *эндо*-Конфигурация карбоксильной^{93, 95}, оксиметильной^{94, 96}, карбометоксильной⁹⁷ групп приводит полностью или частично к образованию трициклических структур, содержащих гетероатом.

В более поздней работе⁹⁸ 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.

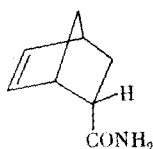


(XVIII)



(XIX)

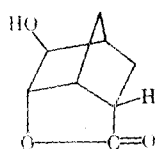
Эпоксидирование стереоизомерных *эндо*-карбоксамидов (XX) и (XXI) приводит к образованию лактонов (XXII) и (XXIII),



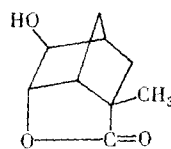
(XX)



(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 углеводов с мостиковой связью показывает, что реакции окисления указанных углеводов представляют теоретический интерес, особенно с точки зрения стереохимии. Следует ожидать, что некоторые из этих реакций в будущем найдут применение в химической промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 2932630 (1960); РЖХим, 1962, 3П147.
2. G. Sartori, F. Ciampelli, N. Cameli, *Chimica e industria*, 45, 1478 (1963).
3. T. Saegusa, T. Tsujino, J. Furukawa, *Makromolek. Chem.*, 78, 231 (1964).
4. Авт. свид. СССР № 514852 (1974); Бюлл. изобр., 1976, № 19, 61.
5. A. Gagneux, C. A. Grob, *Helv. Chim. Acta*, 42, 2006 (1959).
6. H. Kwart, J. L. Nyce, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2601 (1964).
7. D. Elag, J. Rokach, *J. Chem. Soc.*, 1965, 800.
8. H. Hock, F. Depke, *Ber.*, 84, 386 (1951).
9. А. Н. Несмеянов, К. А. Печерская, А. Н. Ахрамович, Л. М. Минакова, *ДАН СССР*, 121, 660 (1958).
10. В. В. Вороненков, Ю. Г. Осокин, Е. А. Лазурин, III Всесоюз. конф. по жидкофазному окислению органических соединений, Тезисы докладов, Минск, 1975, стр. 55.
11. 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 углеводов 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. ¹⁰, 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. Pritzkow, H. Rosner, J. prakt. Chem., 317, 990 (1975).
23. A. Radwa, 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. Elsaed, 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. Хчеян, Хим. пром., 1973, 254.
40. В. Н. Сапунов, И. Маргитфальви, Л. К. Золотарева, Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 74, 17 (1973).
41. L. Cervený, A. Marhoul, V. Ružička, Chem. prum., 23, 299 (1973).
42. R. A. Scheldon, Rev. trav. chim., 92, 253, 367 (1973).
43. М. И. Фарберов, Г. А. Стожкова, 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. Стожкова, 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. Свитыч, 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. ВИНТИ, № 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. Самитов, 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. Моисеенков, В. Н. Добрынин, 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. В. 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. В. Н. Санунов, Н. Н. Лебедев, Ж. общ. химии, 2, 273 (1966).
91. K. A. Saegbarth, 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