

УДК547.464.3-39:542.921.9+547.586.2-39:542.921.9+547.024:542.952

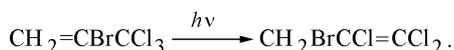
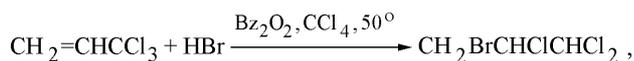
О ПЕРЕГРУППИРОВКЕ РАДИКАЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ПЕРЕКИСЕЙ β -БРОМКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В. А. Калявин, О. А. Реутов

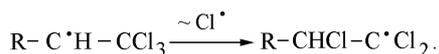
(кафедра органической химии)

Получены перекиси β -броммасляной, β -бромизомасляной и β -бромдигидрокориичной кислот. Изучено их разложение при нагревании или УФ-облучении в бензоле и в толуоле. Показано, что образующиеся первичные 2-бромпропил- и 2-бром-2-фенилэтил-радикалы изомеризуются во вторичные за счет 1,2-сдвига атома брома.

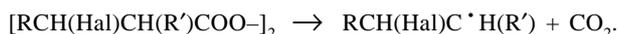
Исследование свободнорадикального присоединения к 3,3,3-трихлорпропену-1, а также изомеризации 2-бром-3,3,3-трихлорпропена-1 и других близких по строению полигалогензамещенных алкенов при облучении ультрафиолетовым светом [1–5] показало, что происходит 1,2-сдвиг атома хлора в промежуточно образующихся свободных радикалах. Например,



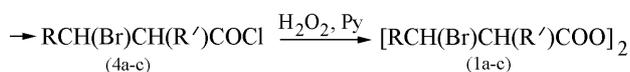
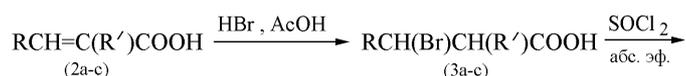
Во всех случаях наблюдали изомеризацию вторичного свободного радикала в первичный:



В этой связи представляло интерес поведение более простых моногалогензамещенных радикалов, генерируемых иным способом, а именно путем разложения перекисей галогенкарбоновых кислот:



С этой целью было изучено термическое и фотолитическое разложение перекисей β -бромзамещенных производных масляной (**1a**), изомасляной (**1b**) и дигидрокориичной (**1c**) кислот, полученных по схеме



где **a** – R = CH₃, R' = H; **b** – R = H, R' = CH₃; **c** – R = Ph, R' = H.

Перекиси **1a, b** представляют собой сиропообразные жидкости светло-желтого цвета, а **1c** – бесцветное кристаллическое вещество. Их строение подтверждено ИК- и ¹H ЯМР-спектрами, а чистота проконтролирована методом ТСХ. В спектрах ИК-поглощения перекисей в областях 1820–1810 и 1800–1780 см⁻¹ имеются две интенсивные полосы, отвечающие валентным колебаниям карбонильной группы с характерной для перекисей алифатических кислот величиной $\Delta\nu_{\text{C=O}}$ 25–30 см⁻¹ [6]. На хроматограммах **1a-c** кроме основного пятна наблюдается, как правило, еще одно менее интенсивное пятно соответствующей кислоты **3a-c**. В то же время в ИК-спектрах **1a, c** отсутствуют полосы поглощения в области 3600–3000 см⁻¹ ($\nu_{\text{O-H}}$) и 1760–1700 см⁻¹ ($\nu_{\text{C=O}}$ карбоксильной группы), а в спектрах ¹H ЯМР нет сигналов карбоксильного протона при δ 10–13 м.д. Поэтому можно предположить, что либо количество кислоты, загрязняющей перекись, находится за пределами чувствительности спектральных методов, либо кислота образуется в процессе хроматографирования в результате частичного разложения перекиси.

На свету и при нагревании перекиси **1a-c** постепенно разлагаются, а будучи нагретыми значительно выше 100° распадаются со взрывом. Однако в темноте и на холоду (0–5°) они вполне устойчивы. Например, концентрация раствора перекиси **1a** в бензоле за восемь месяцев хранения в таких условиях уменьшилась лишь на 5%.

Условия разложения перекисей **1a-c**, образующиеся при этом продукты и их выходы приведены в табл. 1, 2. Следует отметить, что провести полный анализ всех образующихся продуктов не удастся из-за осмоления, особенно сильного в случае **1c**. Тем не менее некоторые выводы можно сделать на основании представленных здесь результатов. Видно, что продолжительность реакции, определяемая временем полного исчезновения перекиси, выше в условиях УФ-облучения. Хотя выходы идентифицированных продуктов колеблются в широких пределах

Т а б л и ц а 1

Термическое и фотолитическое разложение перекисей 1а, в

Номер опыта	Условия реакции ^а	Идентифицированные продукты (выход, %)					
		<i>n</i> -PrBr	АлВг ^г	ДБП ^г	3а	PhBr	PhCH ₂ Br
Перекись β-броммасляной кислоты							
1	Бзл; 0.01; 60; УФ; Мо ^б	18	следы	следы	35	^е	–
2 ^в	Бзл; 0.01; 16; УФ; Квц ^б	следы	следы	следы	^е	^е	–
3	Бзл; 0.01; 60; УФ; Квц ^б	3	следы	следы	60	^е	–
4	Бзл; 0.01; 60; УФ; Мо ^б	9	5	следы	45	^е	–
5 ^в	Бзл; 0.43; 16; УФ; Квц ^б	4	10	15	^е	^е	–
6	Бзл; 0.43; 60; УФ; Мо ^б	5	10	5	32	^е	–
7	Бзл; 0.43; 60; УФ; Квц ^б	13	11	6	20	3	–
8	Бзл; 0.01; 11.5; Нагр; Мо ^б	следы	5	следы	^е	^е	–
9	Бзл; 0.01; 12; Нагр; Мо ^б	следы	следы	следы	20	^е	–
10	Бзл; 0.43; 12; Нагр; Мо ^б	следы	10	7	23	2	–
11	Тол; 0.01; 60; УФ; Мо ^б	31	0	0	19	–	17
12	Тол; 0.01; 17; Нагр; Мо ^б	3	3	0	11	–	13
Перекись β-бромизомасляной кислоты							
13	Бзл; 0.11; 68; УФ; Мо ^г	7	следы	6	^е	2	–
14	Бзл; 0.11; 23.5; Нагр; Мо ^г	17	4	6	^е	3	–
15	Тол; 0.11; 68; УФ; Мо ^г	32	3	4	^е	–	19

Примечания. ^а Приведены соответственно растворитель – бензол (Бзл) или толуол (Тол); исходная концентрация перекиси **1** (мол/л); продолжительность реакции (ч); УФ-облучение при 20° или нагревание (нагр) при 80° в темноте; материал сосуда, в котором проводили реакцию, – молибденовое (Мо) или кварцевое (Квц) стекло. ^б Реакцию проводили в запаянной ампуле. ^в Перекись полностью не разложилась. ^г Реакцию проводили в колбе с обратным холодильником. ^д АлВг, ДБП – бромистый аллил, 1,2-дибромпропан соответственно. ^е Выход не определяли.

Т а б л и ц а 2

Термическое и фотолитическое разложение перекиси 1с*

Номер опыта	Условия реакции ^а	Идентифицированные продукты (выход, %)					
		1-Вг-1-Ph-этан	1-Вг-2-Ph-этан	Стирол	3с	PhBr	PhCH ₂ Br
16 ^в	Бзл; 0.103; 68; УФ; Мо ^г	0	0	5	^е	2	–
17	Бзл; 0.103; 24; Нагр; Мо ^г	0	0	25	^е	^е	–
18	Тол; 0.081; 76; УФ; Мо ^б	3	11	3	^е	–	31
19	Тол; 0.081; 31; Нагр; Мо ^б	7	7	15	26	–	40

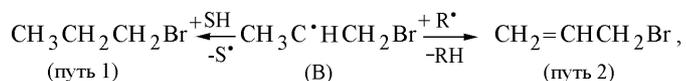
* См. примечания к табл. 1.

(опыты 1, 3, 4 и 8–10), однако их качественный состав не зависит от условий реакции. Обращает на себя внимание и тот факт, что суммарный выход идентифицированных продуктов почти всегда выше при фотолитическом разложении, чем при термическом. На схеме разложения перекиси **1a** приведены наиболее вероятные продукты, причем в окна, очерченные сплошной линией, помещены образующиеся соединения, а те, которые не были обнаружены в реакционной смеси, выделены рамками с пунктирным обрамлением. Немаркированные соединения в настоящей работе не анализировали.

Интересно, что среди обнаруженных продуктов нет производных первичного радикала **A**, получающегося непосредственно из перекиси (колонка 2). Исключение составляет лишь 1,2-дибромпропан, однако его источником может быть и радикал **B** (колонка 1). Наличие в реакционной смеси 1-бромпропана и бромистого аллила свидетельствует в пользу радикала **B**, образующегося из **A** за счет 1,2-сдвига атома Br. Движущей силой такой перегруппировки может быть выигрыш энергии в результате превращения первичного радикала **A** в более устойчивый вторичный радикал **B**. Вместе с тем отсутствие среди продуктов соединений, находящихся в колонке 3, говорит о том, что подобный 1,2-сдвиг атома водорода с перегруппировкой первичного радикала (**A**) во вторичный (**C**) не происходит. Последний результат согласуется с данными работ [7–9], в которых констатировалось отсутствие перегруппировок алифатических радикалов, генерированных из перекисей карбоновых кислот.

Таким образом, первоначально образующийся радикал **A**, видимо, быстро изомеризуется в **B**. На основании этого можно предположить, что при разложении перекиси **1b** должны получиться лишь продукты, изображенные на схеме в колонке 1, поскольку в этом случае сразу же генерируется радикал **B**. Экспериментально это подтверждено в опытах 13–15 (табл. 1).

В пользу быстрой изомеризации радикала **A** в радикал **B**, который затем превращается, в частности, в 1-бромпропан и бромистый аллил, говорит характер влияния растворителя и концентрации перекиси на соотношение этих продуктов. Если они действительно образуются из одного радикала в результате конкурирующих процессов:

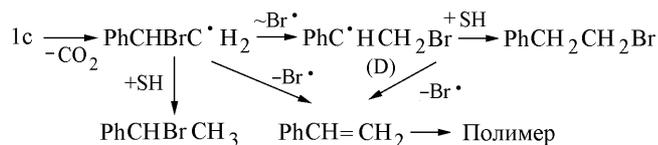


то путь 1 должен быть предпочтительнее при низких концентрациях перекиси в растворителях (SH), молекулы которых легко отдают атом водорода. И наоборот, в растворителях с противоположными свойствами при высоких концентрациях перекиси должен возрастать вклад пути 2.

Сравним результаты разложения перекисей **1a**, **b** в бензоле и в толуоле, выбор которых обусловлен тем, что реакционная способность толуола к алкильным радикалам, например к $\cdot\text{CH}_3$, в ~ 20 раз выше по сравнению с бензолом [10]. Видно, что наиболее высокие выходы 1-бромпропана наблюдаются в толуоле (опыты 11, 15), а бромистый аллил при этом либо вовсе не образуется, либо его выход мал. При замене толуола на бензол выход 1-бромпропана уменьшается и одновременно возрастает количество бромистого аллила (опыты 5, 6, 7, 10), причем с понижением концентрации перекиси выход 1-бромпропана повышается, а выход бромистого аллила понижается (опыты 1, 5, 6).

Заметно отличаются результаты разложения перекиси **1c**, приведенные в табл. 2.

1-Бром-2-фенилэтан, непосредственным предшественником которого является изомеризованный радикал **D**, вообще не образуется в бензоле (опыты 16, 17) и лишь в толуоле получается с небольшим выходом. В то же время 1,2-сдвиг брома, приводящий к радикалу **D**, очевидно, должен протекать легче, чем в случае радикала **A**:



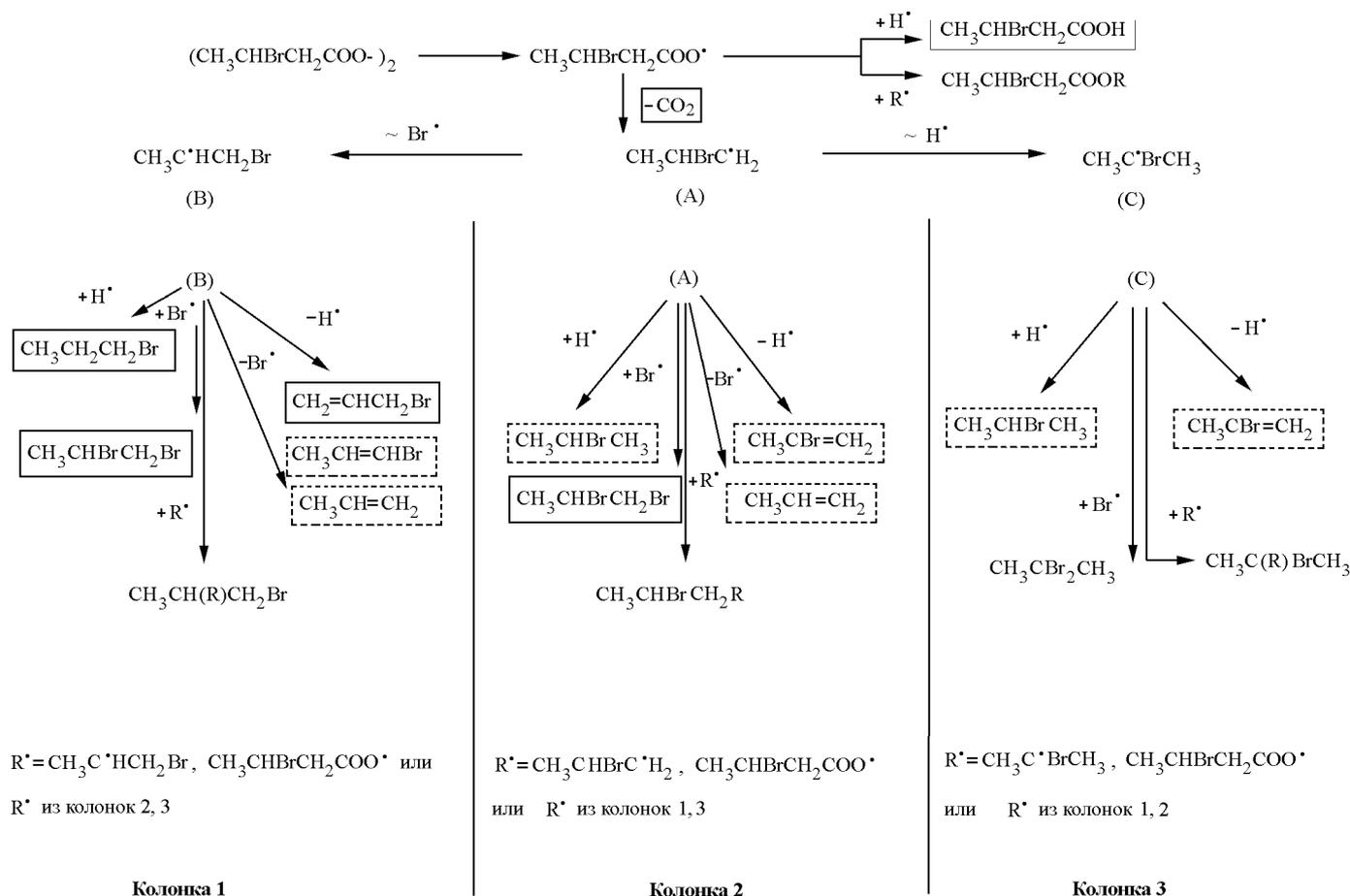
Будучи слабым акцептором водорода, вторичный бензильный радикал **D** не в состоянии отщепить атом водорода от молекулы такого растворителя, как бензол. И только в случае толуола этот процесс имеет место (опыты 18, 19), хотя основным направлением, по-видимому, является β -элиминирование, приводящее к стиrolу. В этом отношении особенно показателен опыт 17. По нашему мнению, наблюдаемый выход стиrolа не отражает действительного вклада β -элиминирования из-за частичной полимеризации последнего в условиях разложения перекиси **1c**.

Экспериментальная часть

Физико-химические исследования. ГЖХ-анализ проводили на хроматографе «Хром-41» с пламенно-ионизационным детектором. Использовали стальную колонку с 15% реоплекса-400 ($T_{\text{кол}} = 101^\circ$, $T_{\text{исп}} = 130^\circ$) или стеклянную колонку с 5% ХЕ-60 на хезасорбе АW с размером частиц 0.20–0.36 мм ($T_{\text{кол}} = 136^\circ$, $T_{\text{исп}} = 150^\circ$). Параметры колонок 250×0.3 см. Количественный анализ выполняли методом внутренней калибровки, стандарты – толуол, додекан, дурол. Газ-носитель – азот, скорость 20–30 мл/мин.

ТСХ-анализ проводили на пластинках *Silufol UV-254*. Спектры ^1H ЯМР регистрировали на спектрометре «Т-60»

Схема разложения β-броммасляной кислоты (Ia)



с рабочей частотой 60 МГц в CCl_4 , используя ТМС в качестве внутреннего стандарта. ИК-спектры записывали на спектрометре «UR-20». Выход кислот **3a-c** определяли потенциометрическим титрованием на рН-метре РНМ-82 со стеклянным электродом, используя в качестве рабочего 0.05 н раствор NaOH в изопропанол.

Количественное определение перекиси водорода. Аликвотную часть H_2O_2 добавляли к смеси 1 г KI в 5 мл конц. HCl, через 5 мин приливали 40 мл воды и титровали 0.05 н раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Количественное определение перекисей Ia-c. В колбу, заполненную CO_2 и содержащую раствор 0.26 г NaI в 7 мл ледяной AcOH, добавляли аликвотную часть анализируемого раствора. Смесь выдерживали в закрытой колбе в течение 30 мин и затем титровали 0.05 н раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Растворители, стандарты и «свидетели» для ГЖХ-анализа, соединения для синтеза перекисей Ia-c, реактивы для титрования. Бензол («ч.д.а»), толуол («ч.д.а»), додекан («х.ч.»), дурол («ч.») сушили CaCl_2 , перегоняли

над Na. 1-Бромпропан («ч.»), 2-бромпропан («ч.»), 1-бром-1-фенилэтан («ч.»), 1-бром-2-фенилэтан («ч.»), стирол («ч.») сушили CaCl_2 , перегоняли. Во всех случаях проверяли чистоту ГЖХ-методом.

Коричную («ч.»), ледяную уксусную («х.ч.»), малоновую («ч.д.а») кислоты, хлорангидрид метакриловой кислоты («ч.»), хлороформ («ч.д.а»), пергидроль («х.ч.») использовали без дополнительной очистки. Изопропанол («ч.») кипятили над прокаленным CaO и перегоняли. Ру («ч.») кипятили и перегоняли дважды над Na. Хлористый тионил («ч.»), 400 мл) в смеси с 40 г безводного Na_2SO_3 и 8 мл свежеперегнанного ацетилацетона перемешивали 3 ч, перегоняли, собрав фракцию (300 мл) с $T_{\text{кип}} = 76-77^\circ$. После повторения этих операций и дополнительной перегонки в присутствии 5 г касторового масла получили 200 мл SOCl_2 с $T_{\text{кип}} = 76.2^\circ$.

60%-й раствор H_2O_2 получали из пергидроля, отгоняя избыток воды в вакууме (15 мм рт. ст.) на водяной бане (~ 45°). Бромистый водород, полученный из бензола и брома в присутствии Fe-стружек, для очистки пропускали

Т а б л и ц а 3

Полученные вещества, их константы и выходы

Вещество	$T_{пл}$, °С	$T_{кип}$, °С / P, мм рт. ст.	n_D^{20}	Выход, %
Перекись 1a ^{11a}	–	–	–	75
Перекись 1b ¹¹	–	–	–	22
Перекись 1c ¹¹	91–93 (сп., разл.)	–	–	62
Кислота 2a ¹²	71.5–72.5 (петр.эф.) (72 ⁶) ¹²	–	–	53
Кислота 2b ^b	–	60/10 (61/12 ⁶) ¹³	1.4310 (1.4314 ⁶) ¹⁴	68
Кислота 3a ¹⁵	–	108/10 (110–111/9–10 ⁶) ¹⁵	1.4755	83
Кислота 3b ¹⁵	–	119/13 (116–118/13 ⁶) ¹⁶	1.4749 (25°) (1.4748 ⁶) ¹⁷	57
Кислота 3c ¹⁵	136–137 (хлф., CCl ₄) (137 ⁶) ¹⁸	–	–	57
Хлорангидрид 4a ¹⁹	–	52/10, 61/16 (61/16 ⁶) ²⁰	–	77
Хлорангидрид 4b ¹⁹	–	71–72/22	–	81
Хлорангидрид 4c ¹⁹	–	–	–	100
CH ₃ CH=CHBr ²¹	–	57–59/760 (58–60/760 ⁶) ²¹	1.4538 (1.4560 ⁶) ²¹ ^г	51
CH ₂ =CBrCH ₃ ²³	–	47–48/760 (48/760 ⁶) ²³	1.4444 (1.4438 ⁶) ²³	31
CH ₃ CHBrCH ₂ Br ²⁴	–	77–79/100; 51–52/30 (52–53/30 ⁶) ²⁵	1.5183 (1.5192 ⁶) ²⁵	33
CH ₃ CHBrCHBrCO–OH ²³	84–85 (петр. эф.-ац., 9:1) (87–88) ²³	–	–	53
CH ₂ BrCBr(CH ₃)CO–OH ²³	46–48 (петр. эф.) (46–48 ⁶) ²³	–	–	48

Примечания. ^aЗдесь и далее при названии вещества указана литература, где приведена методика, использовавшаяся для его получения. ^бВ скобках указаны литературные данные. ^вКислоту **2b** получали из ее хлорангидрида. ^г n_D^{20} для E-изомера 1.4532, для Z-изомера 1.4544.

последовательно через колонки с влажным красным фосфором, прокаленным CaCl₂ и P₂O₅.

Перекиси **1a–c**, эталоны для ГЖХ-анализа и соединения, использованные при их синтезе и полученные в работе, приведены в табл. 3.

Перекись 1a. К раствору 3.89 г (0.021 моля) хлорангидрида **4a** в 20 мл эфира при 0° добавляли 0.7 мл (0.0157 моля) H₂O₂. Затем при перемешивании в течение 0.5 ч вводили 2 мл Ru, поддерживая температуру 1–5°. Смесь перемешивали в течение 1 ч при 20°, охлаждали льдом, добавляли 10 мл 5%-й HCl. Эфирный слой промывали последовательно водой, 5%-м раствором NaHCO₃, водой, сушили прокаленным Na₂SO₄, удаляли растворитель в ва-

кууме (15 мм рт. ст.). В остатке 2.65 г сиропообразной жидкости лимонного цвета. Согласно титрованию, она содержала 0.0079 моля (2.62 г) перекиси, выход 75%. ТСХ-анализ: растворитель – бензол, основное пятно R_{f1} 0.70, пятно примеси R_{f2} 0.03 для кислоты **3a** R_f 0.03. ИК-спектр (пленка), ν см⁻¹: 1815 (C=O-перекиси), 1785 (C=O-перекиси). Спектр ЯМР ¹H (CCl₄, δ м.д.): 1.80 (д, 6H, CH₃), 2.98 (д, 4H, CH₂), 4.37 (м, 2H, CHBr).

Аналогично были получены перекиси **1b, c**. Из 3.17 г (0.017 моля) **4b** получили 1.64 г вязкой жидкости светложелтого цвета, содержавшей 0.0019 моля перекиси (0.63 г), выход 22%. ТСХ-анализ: растворитель – бензол, два пятна R_{f1} 0.65 и R_{f2} 0.04; для кислоты **3b** R_f 0.04. ИК-спектр

(пленка), ν см⁻¹: 3200–2700 (группа полос, ОН-кислоты), 1815 (С=О-перекиси), 1785 (С=О-перекиси), 1720 (С=О-кислоты).

Из 8.68 г (0.035 моля) **4c** получили 5.1 г чуть желтоватого твердого продукта, содержавшего 0.0107 моля (4.9 г) перекиси, выход 62%. 2.8 г продукта растворили в 16 мл СНСl₃, добавили 70 мл метанола, охладили. Выпавший осадок отфильтровали, высушили в вакуумэксикаторе над Р₂О₅. Получили 1.05 г бесцветного мелкокристаллического вещества, $T_{пл}$ 91–93° (разл). ТСХ-анализ: растворитель – бензол, одно пятно R_f 0.65. ИК-спектр (ваз. масло), ν см⁻¹: 1820 (С=О-перекиси), 1785 (С=О-перекиси). Спектр ЯМР ¹H (ССl₄, δ м.д.): 3.40 (д, 4H, СН₂), 5.40 (м, 2H, СНВг), 7.53 (с, 10H, Ph).

Разложение перекисей 1a-c. Раствор 0.1–4.3 ммоль перекиси в 10 мл бензола или толуола либо нагревали при 80° в темноте, либо облучали при 20°, используя лампу ПРК-4. По завершении реакции к раствору добав-

ляли в качестве стандарта 0.01–0.43 ммоль толуола, додекана или дуrolа и анализировали методом ГЖХ.

Удаляли растворитель (20°/15 мм рт. ст.), остаток выдерживали в вакууме в течение 0.5 ч для удаления СО₂, растворяли в 5.0–30.0 мл бензола и проводили потенциометрическое титрование аликвотной части раствора, определяя выход кислоты **3**.

Препаративное выделение 3c. Раствор 1.1 г **1c** (2.4 ммоль) в 30 мл толуола нагревали 76 ч при 80°. Удаляли растворитель. Оставшееся масло коричневого цвета при охлаждении частично закристаллизовалось. Кристаллы представляли собой загрязненное **3c**, масса 0.3 г, выход 27%. После перекристаллизации из 10 мл смеси бензола и гексана (1:1) получили 0.2 г чистого **3c**, $T_{пл} = 135–137^\circ$. ($T_{пл} = 136–137^\circ$ [18]). ТСХ-анализ перекристаллизованного продукта: растворитель – бензол : ацетон (10:1), одно пятно, R_f 0.34. ИК-спектр (ваз. масло), ν см⁻¹: 3300–2500 (НО-кислоты), 1720 (С=О-кислоты).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Несмеянов А. Н., Фрейдлина Р. Х., Захаркин Л. И. // ДАН СССР. 1951. **81**. С. 199.
2. Несмеянов А. Н., Фрейдлина Р. Х., Петрова Р. Г. // ДАН СССР. 1959. **127**. С. 575.
3. Фрейдлина Р. Х., Терентьев А. Б., Петрова Р. Г., Несмеянов А. Н. // ДАН СССР. 1961. **138**. С. 859.
4. Несмеянов А. Н., Фрейдлина Р. Х., Кост В. Н. // ДАН СССР. 1957. **113**. С. 828.
5. Фрейдлина Р. Х., Кост В. Н., Васильева Т. Т., Несмеянов А. Н. // ДАН СССР. 1961. **137**. С. 1385.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. С. 184.
7. Kharasch M. S., Kane S. S., Brown H. S. // J. Am. Chem. Soc. 1941. **63**. P. 526; 1942. **64**. P. 1621.
8. Tar F. de, Los de, Weiss C. *Ibid.* 1956. **78**. P. 4296; 1957. **79**. P. 3041.
9. Tar F. de, Los de, Wells D. V. *Ibid.* 1960. **82**. P. 5839.
10. Розанцев Э. Г., Шолле В. Д. Органическая химия свободных радикалов. М., 1979. С. 22.
11. Silbert L. S., Swern D. // J. Am. Chem. Soc. 1959. **81**. P. 2364.
12. Хиккинботтом В. Д. Реакции органических соединений. М., 1939. С. 200.
13. Normant H., Maitte P. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1956. P. 1439.
14. Heyboer J., Staverman A. J. // Rec. Trav. Chim. 1950. **69**. P. 797.
15. Simamura O. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1942. **17**. P. 329.
16. Larsson E. // Chalmers Handl. 1944. № 35, 15; Chem. Abstrs., 1945. **39**. P. 2488.
17. Stallberg G. // Ark. Kemi. 1957. **12**. 95; Chem. Abstrs. 1958. **52**. P. 14529.
18. Hunter W. H., Sorenson B. E. // J. Am. Chem. Soc. 1932. **54**. P. 3364.
19. Вейганд-Хильгетаг А.А. Методы эксперимента в органической химии. М., 1968. С. 236.
20. Hall D. M., Turner E. E. // J. Chem. Soc. **1948**. P. 1911.
21. Bachman G. B. // J. Am. Chem. Soc. 1933. **55**. P. 4279.
22. Curtin D. Y., Crump J. W. *Ibid.*, 1958. **80**. 1922.
23. Farrell J. K., Bachman G. B. *Ibid.*, 1935. **57**. P. 1281.
24. Лебедев Н. Н. // ЖОХ. 1954. **24**. 1959.
25. Фрейдлина Р. Х., Ногина О. В., Несмеянов А. Н. // Изв. АН СССР. **1949**. С. 63.

Поступила в редакцию 12.12.98