

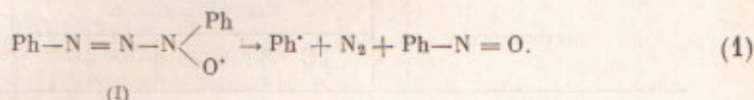
УДК 547.042 + 542.943

ХИМИЯ

Академик Г. А. РАЗУВАЕВ, Г. А. АБАКУМОВ, В. К. ЧЕРКАСОВ

АРОМАТИЧЕСКИЕ N-ОКСИТРИАЗЕНЫ КАК ИСТОЧНИК ФЕНИЛЬНЫХ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Ранее ⁽¹⁾ нами было показано, что окисление 1,3-дифенил-3-окситриазена сопровождается распадом образующегося окситриазенильного радикала по схеме:

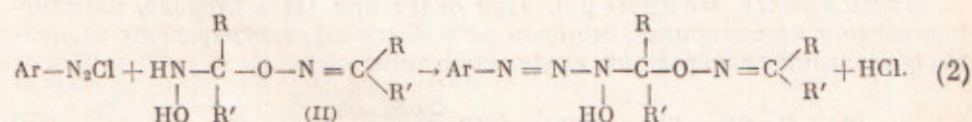


Образующийся фенильный радикал может либо реагировать с растворителями, либо присоединяться к нитрозобензолу с образованием $\text{Ph}_2\text{No}^{\cdot}$. Несмотря на возможность регистрации таким образом спектров э.п.р. азотокси-

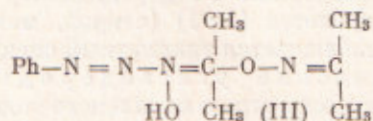
сей $\text{R}-\text{N} \begin{array}{l} \text{Ph} \\ \text{O}^{\cdot} \end{array}$, образующихся за счет присоединения к нитрозобензолу

вторичных радикалов — продуктов взаимодействия $\text{Ph}^{\cdot}$ с растворителем, анализ спектров э.п.р. сильно затруднен из-за большого числа компонент с.т.с. Спектр, однако, может быть существенно упрощен, если заменить в окситриазене I фенильную группу в положении 3 на третичный алифатический остаток.

В конце прошлого века Бамбергер ⁽²⁾ показал, что при конденсации кетоксимов с солями диазония образуются окситриазены; при этом кетоксими реагируют в димерной форме (II)



Воспользовавшись методикой ⁽²⁾, мы конденсацией хлористого фенил-диазония и ацетоксима синтезировали окситриазен



Окисление III перекисью свинца в бензоле сопровождается выделением азота. При этом наблюдается нарастающий по интенсивности во времени сигнал э.п.р., принадлежащий азотокисному радикалу, в котором одним заместителем является фенильная группа, другой же заместитель алифатический, не имеющий α -водородов по отношению к азоту. Параметры спектра э.п.р.: $\alpha_N = 12,1$, $\alpha_{\text{H}^{\alpha, \text{H}}} = 2,5$, $\alpha_{\text{H}^{\beta, \text{H}}} = 1,0$ э. Введение в окисляющийся раствор избытка нитрозобензола приводит к резкому увеличению выхода стабильного радикала, но уже другой структуры — дифенилокси азота. Не оставляет сомнения, что окисление III сопровождается генерированием фенильных радикалов, которые при проведении реакции в бензоле присоеди-

няются к третичному нитрозосоединению $O=N-C(CH_3)_2-O-N=$
 $=C(CH_3)_2$, образуя смешанный нитроксид $Ph-\dot{N}-\leftarrow(\rightarrow)-$ остаток
 $(CH_3)_2C=N-O-C(CH_3)_2-$.

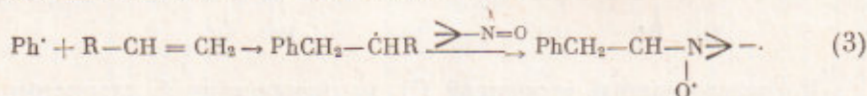
Если проводить окисление III в различных растворителях, способных к взаимодействию с Ph-радикалами, по ходу реакции наблюдаются характерные спектры э.п.р. азотокисей — продуктов присоединения радикалов растворителя к $O=N\leftarrow$. Характеристики этих спектров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры и характер спектров э. п. р. азотокисных радикалов, образующихся при окислении окситриазена (III) в различных растворителях

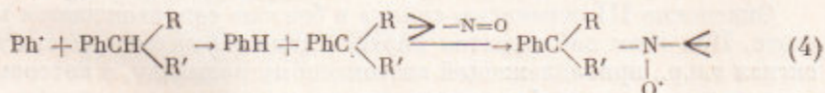
Растворитель	Константы с. т. с.			Характер спектра
	α_N	α_H	α_X	
			α_N^o, n 2,5	
C_6H_6	12,4	—	α_H^M 1,0	$3 \times 4 \times 3$
$H_2C=C(CH_3)COOCH_3$	15,2	—	—	3
$H_2C=CHCOOCH_3$	14,2	3,2	—	3×2
$H_2C=CHC_6H_5$	14,9	2,6	—	3×2
$C_6H_5-CH_3$	15,4	8,1	—	3×3
$C_2H_5-C_2H_5$	15,2	2,5	—	3×2
$C_6H_5-CH(CH_3)_2$	15,6	—	—	3
$H_3C-(CH_2)_5-CH_3$	15,2	2,0	—	3×2
$(H_3C)_3C-CH_2-CH(CH_3)_2$	15,7	—	—	3
	14,5	2,4	—	3×2
	15,3	10,6	—	3×3
$(H_3C)_2CH-CH_2-Br$	15,6	—	—	3
	15,5	10,9	—	3×3
	15,7	12,3	—	3×4

Винильные мономеры. При окислении III в стироле, метилметакрилате и метилакрилате методом э.п.р. были зарегистрированы радикалы, образующиеся по реакции следующего типа:



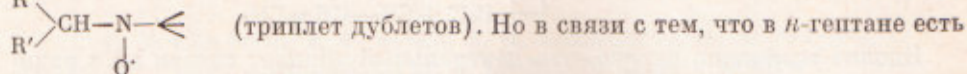
Если радикал мономера содержит α -водород, спектр э.п.р. представляет собой триплет (1:1:1) дублетов (1:1) (стирол, метилакрилат). В случае отсутствия α -водорода наблюдается триплетный спектр.

Жирноароматические углеводороды. При реакции $Ph\cdot$ с алкилбензолами имеет место отрыв алкильного водорода от α -углеродного атома. Образующиеся радикалы присоединяются к нитрозосоединению



В спектрах э.п.р. наблюдается основной азотный триплет, дополнительное расщепление каждой из компонент которого определяется характером заместителей R и R'. Для толуола (R и R' = H) это триплет (1:2:1) от двух α -водородов (рис. 1), для этилбензола R = H, R' = CH₃ — дублет, в случае кумола (R и R' = CH₃) дополнительное расщепление отсутствует.

Алифатические углеводороды. При окислении III в алифатических углеводородах регистрируются спектры э.п.р. свободных радикалов, образующихся по схеме (4). Однако в большинстве случаев наблюдается суперпозиция спектров различных частиц, что связано с возможностью отрыва водорода фенольным радикалом от первичных, вторичных и третичных атомов углерода. Так, в *n*-гептане наблюдается спектр радикала



возможность образования трех различных вторичных алкильных радикалов, наблюдается спектр нескольких азотокисей, различающихся заместителями R и R'. При равных константах a_N они имеют несколько различные a_H , что приводит к уширению линии и плохому разрешению дублета.

Окисление окситриазена в 2,2,4-триметилпентане (изооктан) приводит к смеси трех азотокисных радикалов (рис. 2). Так как в изооктане возможен отрыв водорода от первичного, вторичного и третичного углеродных атомов, мы наблюдаем суперпозицию триплета, триплета дублетов и триплета триплетов (1 : 2 : 1). Наиболее интенсивен триплетный спектр (отрыв третичного H), наименее интен-

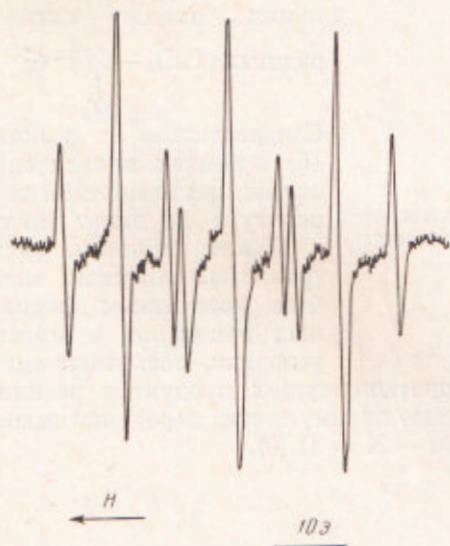


Рис. 1. Спектр э.п.р. азотокислового радикала, образующегося при окислении окситриазена (III) в толуоле

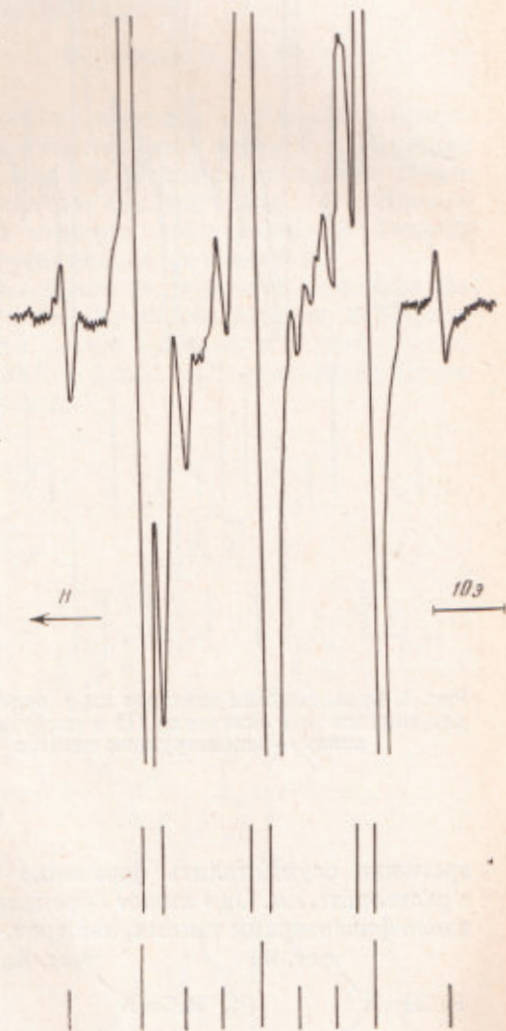
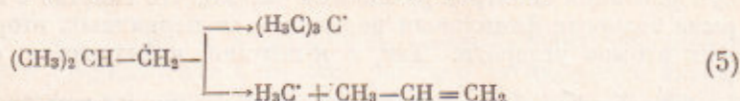
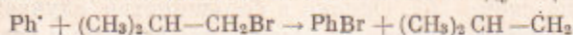


Рис. 2. Сигнал э.п.р., наблюдавшийся при окислении раствора III в изооктане; внизу — реконструкция спектра

сивен триплет триплетов (отрыв первичного H). Относительные интенсивности спектров образующихся радикалов находятся в соответствии с давно установленным в химии свободных радикалов фактом наиболее легкого отрыва H от третичного атома углерода (2).

Интересный результат получен нами при проведении реакции в бромистом изобутиле. Наблюдаемый сигнал э.п.р. обусловлен присоединением

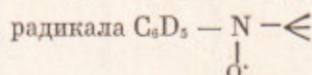
$\pi \rightarrow \text{N}=\text{O}$ трех различных радикалов: $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$, $(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}^*$, $\dot{\text{C}}\text{H}_2$ (рис. 3). Образование их может быть объяснено следующей схемой



Вполне возможно, однако, что центральный триплет связан не с радикалом $(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}^*$, а с $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}-\text{CH}_2\text{Br}$ (отрыв третичного Н от бромистого изобутила). Исследуемая система представляет возможность экспериментальной проверки гипотезы о так называемой эстафетной передаче фенильного радикала в бензоле

$\text{Ph}^* + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{PhH} + \dot{\text{C}}_6\text{H}_5$. (6)

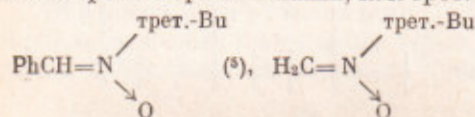
При проведении окисления III в C_6D_6 (содержание дейтерия 85%) спектр э.п.р. наблюдающегося радикала полностью идентичен спектру в бензольном растворе. При наличии реакции (6) следовало бы ожидать замазывания спектра или появления нового сигнала



Следовательно, реакция (6) в рамках приведенной схемы при комнатной температуре не имеет места.

Таким образом, оксиприазены, являясь мощным источником фенильных радикалов в мягких условиях, позволяют одновременно осуществлять фиксацию короткоживущих продуктов реакции с растворителем. Они имеют определенные преимущества перед вносимыми извне фиксаторами такими, как трет.-Bu — N=O⁽⁴⁾,

которые осуществляют фиксацию короткоживущих продуктов реакции с растворителем. Они имеют определенные преимущества перед вносимыми извне фиксаторами такими, как трет.-Bu — N=O⁽⁴⁾,



Институт химии
Академии наук СССР
Горький

Поступило
7 I 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, Г. А. Разуваев, ДАН, 197, № 4 (1971).
- ² E. Bamberger, Ber., 32, 1546 (1899).
- ³ Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1954, стр. 22.
- ⁴ A. Masko, Th. A. J. W. Wajer et al., Tetrahedron Letters, 1966, 2115.
- ⁵ E. G. Janzen, B. J. Blackburn, J. Am. Chem. Soc., 90, 5909 (1968).
- ⁶ G. R. Chalfont, M. J. Perkins, A. Horsfield, J. Chem. Soc. B, 1970, 401.
- ⁷ M. J. Perkins, P. Ward, J. Chem. Soc. B, 1970, 395.