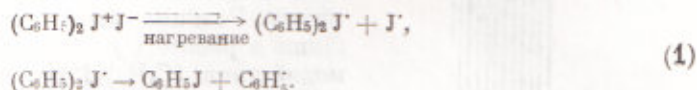


А. Ф. ЛЕВИТ, Н. Н. КАЛИБАБЧУК, И. П. ГРАГЕРОВ

ПЕРЕНОС ОДНОГО ЭЛЕКТРОНА В РЕАКЦИЯХ ИОДОНИЕВЫХ
СОЛЕЙ С ТРИФЕНИЛМЕТИЛМАГНИЙХЛОРИДОМ
ИЛИ N,N'-ТЕТРАМЕТИЛ-*n*-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ

(Представлено академиком О. А. Реутовым 12 II 1971)

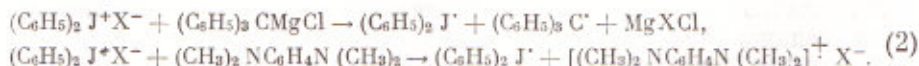
В нашей предыдущей работе (1) было показано, что термический распад иодистого дифенилиодония в бензоле, циклогексана, пиридине идет по радикальной схеме, а распад борфтористого дифенилиодония — по нерадикальной схеме. Это различие мы объяснили тем, что лишь в иодиде легко осуществляется перенос одного электрона, ведущий к образованию радикалов:



Можно было ожидать, что функцию J^- в реакции (1) способны выполнять различные реагенты, легко отдающие электроны, и что в их присутствии процессы этого типа будут идти независимо от природы иодониевой соли и тем легче, чем лучший донор электронов взят в опыт. Для проверки этих соображений мы изучили реакции иодистого, хлористого и борфтористого дифенилиодония с веществами, легко отдающими один электрон и образующими при этом устойчивые свободные радикалы — с трифенилметилмагнийхлоридом (2) и с N,N'-тетраметил-*n*-фенилендиамином (3).

Раствор $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CMgCl}$ в тетрагидрофуране готовили встряхиванием при комнатной температуре 0,1 г стружек магния с обезгаженным в вакууме ($\sim 10^{-4}$ мм рт. ст.) раствором 0,3 г $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ (т. пл. 112°) и в 4 мл свежеперегнанного, очищенного от перекисей растворителя. После фильтрования в вакууме через стеклянный фильтр не давал сигнала э.п.р. 0,064 г $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (т. пл. 51°) растворяли в 2 мл обезгаженной в вакууме ($\sim 10^{-4}$ мм рт. ст.) смеси свежеперегнанных ацетонитрила и ледяной уксусной кислоты (1:1). И этот раствор не содержал парамагнитных частиц. Мы нашли, что после прибавления в вакууме 0,15 мл указанных растворов металлоорганического соединения или амина к 0,001 г иодониевых солей (температура плавления борфторида, хлорида и иодида 136, 229 и 182° соответственно) уже при комнатной температуре возникают интенсивные спектры э.п.р., отвечающие трифенилметильному радикалу (4) или радикал-катиону $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]^\cdot$ (5).

Эти данные показывают, что при взаимодействии всех трех изученных иодониевых солей с $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{MgCl}$ или с тетраметилфенилендиамином идут реакции типа (1) и что они протекают легче, чем превращение (1), в соответствии с тем, что взятые в опыт магнийорганическое соединение и амин более сильные доноры электронов, чем ионы J^- . Наблюдаемые реакции можно изобразить схемами:



Свободнорадикальный механизм взаимодействия иодониевых солей с аминами подтверждает также механическая поляризация ядер (х.п.я.) (6),

которую мы обнаружили в бензоле, образующемся при реакции дифенилиодоний-иодида с N—N'-тетраметил-*п*-фенилдиамином или с триэтиламинем, проводившейся в резонаторе спектрометра ЯМР «Вариан-А-60-А». Пример кинетики х.п.я., наблюдавшийся в опытах с триэтиламином, приведен на рис. 1.

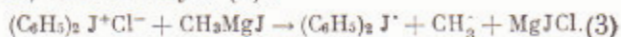


Рис. 1. Кинетика х.п.я. бензола, получающегося при взаимодействии 0,25 *М* раствора дифенилиодоний-иодида с триэтиламином при 94° С

Мы полагаем, что описанные опыты прямо показывают, что иодониевые соли склонны к реакциям с переносом одного электрона. Они служат подтверждением правильности одноэлектронного механизма реакций этих соединений с различными аминами, недавно предложенного на основании косвенных данных и общих соображений (см., например, (6)).

Результаты опытов с $(C_6H_5)_3CMgCl$ позволяют предположить, что и другие магнийорганические соединения, а также различные металлоорганические соединения с ионной или сильно поляризованной связью С—металл должны реагировать с иодониевыми солями с переносом одного электрона, по свободнорадикальному механизму. Реакции этого типа мало исследованы. Лишь в работе (7) было показано, что при взаимодействии $(C_6H_5)_2J^+Br^-$ с CH_3MgJ , C_2H_5MgJ и C_6H_5Li образуются толуол, этилбензол и дифенил соответственно. Возникновение этих продуктов было объяснено нуклеофильным механизмом.

Мы исследовали газообразные продукты первой из упомянутых реакций и нашли, что при взаимодействии 0,01 моля $(C_6H_5)_2J^+Cl^-$, взвешенных в 20 мл абсолютного эфира, с раствором 0,02 моля CH_3MgJ в 10 мл эфира выделяется 80 мл газа, состоящего из метана с небольшой примесью этана (около 5%); анализ выполнялся хроматографическим методом. Эти данные в соответствии с нашим предположением подтверждают схему реакции с переносом одного электрона, аналогичную (2):



Метан образуется в результате взаимодействия радикалов $CH_3^{\cdot}$ с растворителем, этан — при их рекомбинации, а найденный в работе (7) толуол — при объединении с радикалами $C_6H_5^{\cdot}$ (продуктом распада дифенилиодида) и в результате присоединения $CH_3^{\cdot}$ к бензолу, который, надо полагать, образуется при отрывании радикалами $C_6H_5^{\cdot}$ водорода от эфира.

Изложенные данные служат также подтверждением одноэлектронного свободнорадикального механизма, предложенного для реакций иодониевых солей с легко энוליзирующимися соединениями в щелочных средах (см., например, (6)). В стадиях этих превращений образуются энولاتные ионы со значительным отрицательным зарядом на углероде. Естественно думать, что эти ионы легко отдают один электрон, подобно ионам R^- или органическим остаткам из поляризованных связей $R^- \rightarrow металл^+ металлорганических соединений$.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР
Киев

Поступило
4 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Ф. Левит, И. З. Коростышевский, И. П. Грагеров, Журн. орг. хим., 6, 1878 (1970).
- ² М. П. Пономарчук, Л. Ф. Касухин, В. Д. Походенко, Журн. орг. хим., 41, 43, 1970.
- ³ A. R. Forrester, J. M. Hay, R. H. Thomson, Organic Chemistry of Stable Free Radicals, London.—N. Y., 1968, p. 254.
- ⁴ H. S. Jarrett, G. H. Sloan, J. Chem. Phys., 22, 1783 (1954).
- ⁵ J. R. Bolton, A. Carrington, J. dos Santos—Veiga, J. Mol. Phys., 5, 615 (1962).
- ⁶ J. Bargon, H. Fischer, U. Johnson, Zs. Naturforsch., 22a, 1551 (1967); J. Bargon, H. Fischer, Zs. Naturforsch., 22a, 1556 (1967); H. R. Ward, R. G. Lawler, J. Am. Chem. Soc., 89, 5518 (1967); R. G. Lawler, J. Am. Chem. Soc., 89, 5519 (1967); А. Л. Бучаченко, С. В. Рыков, А. В. Кессених, ЖФХ, 64, 876 (1970).
- ⁷ О. А. Птицына, Г. Г. Лятнев, О. А. Реутов, ДАН, 157, 364 (1964); О. А. Птицына, О. А. Реутов, Г. Г. Лятнев, Журн. орг. хим., 5, 441, 708 (1969); Г. Г. Лятнев, О. А. Птицына, О. А. Реутов, Журн. орг. хим., 5, 411 (1969).
- ⁸ F. M. Beringer, A. Brierley et al., J. Am. Chem. Soc., 75, 2708 (1953).
- ⁹ F. M. Beringer, P. S. Forcione, Tetrahedron, 19, 739 (1963); F. M. Beringer, S. A. Galton, J. Org. Chem., 28, 3417 (1963); F. M. Beringer, S. A. Galton, S. J. Huang, J. Am. Chem. Soc., 84, 2819 (1962).