

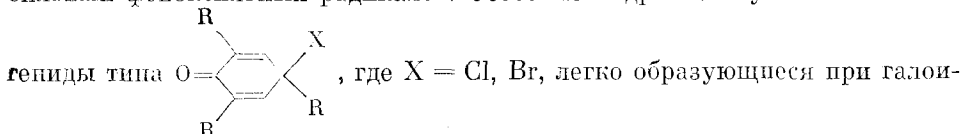
УДК 541.124 + 541.515 + 547.567.3 + 547.233

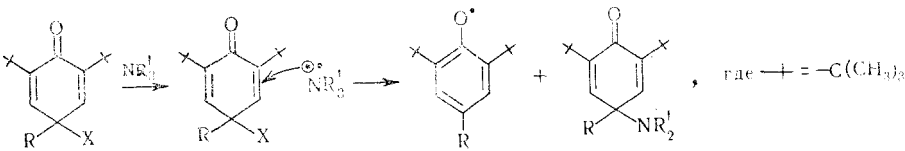
ХИМИЯ

Академик Г. А. РАЗУВАЕВ, Г. А. АБАКУМОВ, Е. С. КЛИМОВ

**СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ В РЕАКЦИИ
2,4,6-ТРИ-ТРЕТ.-БУТИЛ-4-БРОМ-
2,5-ЦИКЛОГЕКСАДИЕНОНА С ДИЭТИЛАМИНОМ**

В последние годы замещенные циклогексадиеноновые производные широко исследовались в связи с проблемами реакционной способности стабильных феноксильных радикалов. Особенно подробно изучены хиногалогениды типа

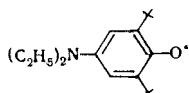


 , где $\text{---} = \text{---C}(\text{CH}_3)_3$

Мы ранее неоднократно наблюдали появление сигнала э.п.р. азотсодержащих ароксильных радикалов при взаимодействии некоторых *n*-хинолидных производных с вторичными алифатическими аминами. Для выяснения механизма образования таких радикалов нами были проведены исследования взаимодействия 2,4,6-три-трет.-бутил-4-бром-2,5-циклогексадиенона (I) с диэтиламином. Представляло интерес выяснение следующих вопросов: 1) возможность распада образующихся хинаминов с образованием радикальных продуктов; 2) каков путь образования хинаминов — нуклеофильное замещение или одноэлектронный перенос.

Реакция диэтиламина с I проводилась в бензоле при соотношении амина к диенону 2 : 1 с целью связывания избытком амина образующегося бромистого водорода. Эксперимент протекал в отсутствие кислорода воздуха (вакуумированная система) при комнатной температуре, по ходу реакции регистрировался сигнал э.п.р. Тотчас после смешения реагентов наблюдается появление голубой окраски, нарастающей во времени, и постепенное образование осадка бромистоводородного диэтиламина. Симбатно окраске нарастает сигнал э.п.р. 2,4,6-три-трет.-бутилфеноксила. Концентрация радикала, достигнув максимума, начинает понижаться до практически полного исчезновения характерного триплета феноксила. Время, необходимое для этого, при комнатной температуре составляет 10—15 час. Конечная смесь имеет темно-коричневую окраску. При этом остаточный сигнал э.п.р. существенно отличается от сигнала голубого раствора (рис. 1а).

Спектр содержит 9 компонент с.т.с. с соотношением интенсивностей 1:4: :7:8:8:8:7:4:1 и принадлежит свободному радикалу.



Легкое нагревание ампулы с образцом (40—50° С) приводит к возрастающей интенсивности сигнала в несколько раз. Сверхтонкая структура обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с ядром N^{14} и четырьмя метиленовыми протонами фрагмента $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}-a_{\text{N}} 5,6$, $a_{\text{H}}^{\text{CH}_2}=2,8$ э. Характерно отсутствие расщепления на *м*-протонах. Как известно (⁷⁻⁹), спектры э.п.р. феноксильных радикалов, содержащих в 4-положении $-\text{NH}_2$ - или $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -группы, характеризуются крайне малым расщеплением на *м*-протонах при использовании неполярных растворителей (для

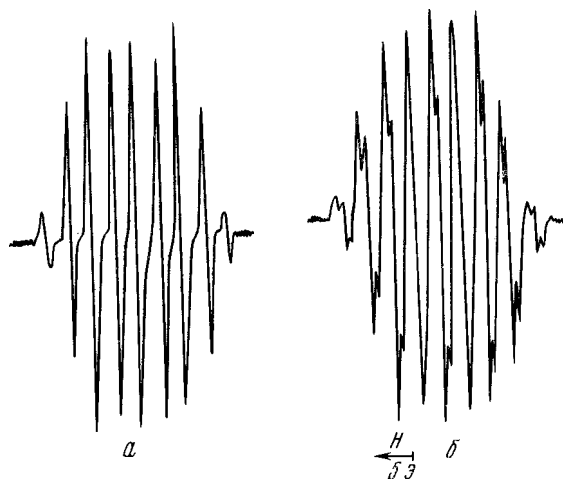


Рис. 1. Спектры э.п.р. 2,6-ди-трет-бутил-4-диэтиламинофеноксильного радикала в бензоле (а) и в этаноле (б)

$-\text{N}(\text{SH}_3)_2$, $a_{\text{H}}^{\text{SH}} < 0,15$ э). Однако в полярных средах (спирт, вода) одновременно с изменением других констант a_{H}^{SH} возрастает до величины, легко регистрируемой методом э.п.р. Действительно, при замене бензола спиртом в спектре э.п.р. конечного радикала (рис. 1б) появляется дополнительное триплетное расщепление каждой компоненты. В спиртовом растворе $a_{\text{N}} = 6,2$, $a_{\text{H}}^{\text{CH}_2} = 3,1$, $a_{\text{H}}^{\text{SH}} = 0,8$ э.

В продуктах реакции в бензоле обнаружены бромистый диэтиламмоний, 2,4,6-три-трет-бутилфенол (II), изобутилен, следы изобутана и 2,6-ди-трет-бутил-4-диэтиламинофенол (III). Аммонийная соль и II определялись весовым методом после выделения из реакционной смеси. Изобутилен и изобутан определялись хроматографически. Присутствие аминифенола III доказывалось следующим образом. Порция бензольного раствора после проведения реакции экстрагировалась многократно водным раствором HCl (1:1). Затем экстракт подщелачивался и вновь экстрагировался бензолом. Бензольный раствор окислялся PbO_2 . О количестве фенола судили по интенсивности сигнала э.п.р. соответствующего аминифеноксильного радикала IV. Фенол III легко окисляется также и кислородом воздуха.

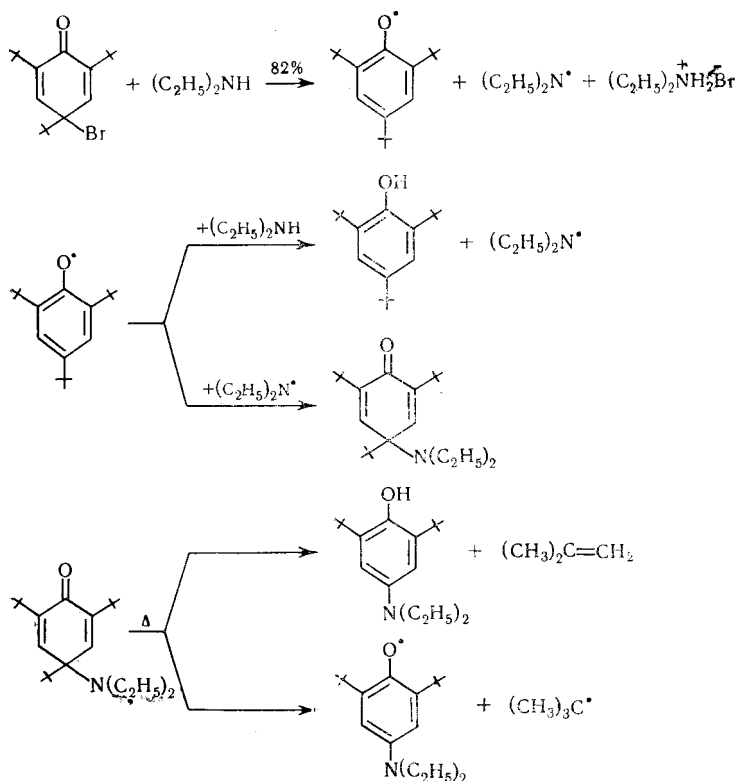
Выход продуктов реакции в молях на 1 моль хлнобромид:

Продукт	Аммонийная соль	Фенол II	Фенол III	Изобутилен	Изобутан
Выход	0,82	0,28	0,08 *	0,50	0,01

* Выход фенола III занижен, так как аминифеноксильный радикал IV неустойчив к PbO_2 .

Непосредственный выход радикала IV после реакции составляет 1—2 мол. % в расчете на диенон.

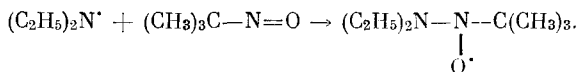
На основании анализа продуктов можно предложить следующую схему процесса.



Приведенная схема показывает, что хиамин легко претерпевает распад по двум возможным путям. Преобладающим является образование аминифенола и изобутилена. Однако наличие в реакционной среде следов изобутана, а также стабильного аминифеноксильного радикала IV подтверждает протекание радикального распада диенона.

Согласно схеме, аминодиенон — продукт рекомбинации феноксильного и диалкилазотного радикалов. Возможность образования аминодиенонов подобным образом предполагалась ранее ⁽¹⁰⁾. Для подтверждения этой стадии схемы мы провели изучение реакции 2,4,6-три-трет.-бутилфеноксильла с диэтиламином в бензольном растворе. Как было показано ранее ⁽⁵⁾, взаимодействие легко протекает при комнатной температуре. Однако после исчезновения триплета исходного феноксильла остается сигнал э.п.р. радикала IV, существенно возрастающий по интенсивности при нагревании. Таким образом, для образования аминодиенонов нет необходимости присутствия хинобромида в реакционной смеси. Методом газо-жидкостной хроматографии в продуктах этой реакции нами были обнаружены изобутилен и следы изобутана, что подтверждает радикальный распад аминодиенона. Наконец, трет.-бутильный радикал, образующийся в распаде аминодиенона, был зафиксирован нами при проведении реакции в присутствии $(CH_3)_3C-N=O$. Реакция трет.-бутильного радикала с 2-метил-2-нитропропаном, как известно, приводит к ди-трет.-бутилнитроксиду ⁽¹¹⁾. Для учета возможности прямой реакции нитрозосоединения с амином, а также термо- и фотораспада его проводился контрольный опыт с раствором $(CH_3)_3C-N=O$ в диэтилаmine. Наряду со спектром ди-трет.-бутилнитроксильла по ходу реакции нами был зафиксирован спектр диэтиламино-

трет.-бутилнитроксида, образующегося по реакции



Это является прямым подтверждением участия в реакции диэтилазотного радикала.

Институт химии
Академии наук СССР
Горький

Поступило
22 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Д. Походенко, Н. Н. Калибачук, Журн. орг. хим., 5, 1794 (1969).
² Н. Н. Калибачук, А. М. Голубенкова, В. Д. Походенко, ЖОХ, 41, 2205 (1971). ³ Н. Н. Калибачук, Г. В. Сандул, В. Д. Походенко, ЖОХ, 39, 2140 (1969). ⁴ W. D. Pokhodenko, N. N. Kalibabtschuk, W. A. Khizny, Lieb. Ann. Chem., 743, 192 (1971). ⁵ В. Д. Походенко, Н. Н. Калибачук, Теоретич. и эксп. хим., 6, 124 (1970). ⁶ А. А. Володькин, Д. Х. Расулаева, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2801. ⁷ K. Scheffler, H. B. Stegmann, Zs. Phys. Chem., 44, 353 (1965). ⁸ By. P. Zandstra, E. M. Evleth, J. Am. Chem. Soc., 86, 2664 (1964). ⁹ A. Riecker, Angew. Chem. Intern. Ed. Engl., 3, 654 (1964). ¹⁰ S. Hünig, W. W. Daum, Lieb. Ann. Chem., 595, 131 (1955). ¹¹ M. J. Perkins, P. Ward, J. Chem. Soc. B, 1970, 395.