

УДК 541.144.8+542.952.1

ХИМИЯ

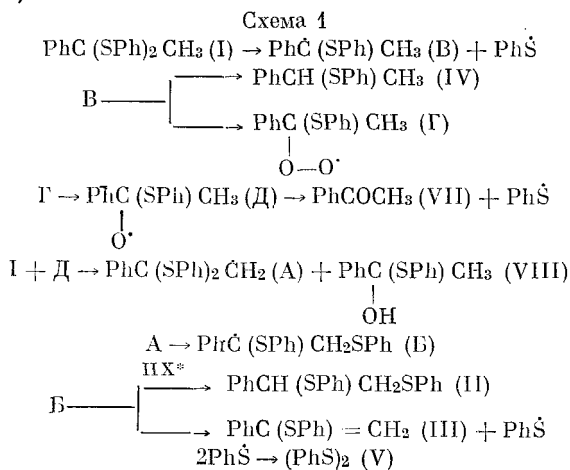
Р. Г. ГАСАНОВ, Р. Г. ПЕТРОВА, член-корреспондент АН СССР Р. Х. ФРЕЙДЛИНА
**ИССЛЕДОВАНИЕ ГОМОЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ
ДИФЕНИЛМЕРКАПТОЛА АЦЕТОФЕНОНА МЕТОДОМ Э.П.Р.
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПИНОВОЙ ЛОВУШКИ**

При исследовании радикальной изомеризации меркаптолов с 1,2-миграцией тиольных групп было установлено отличие поведения дифенилмеркаптола ацетофенона (I) от меркаптолов ацетона. Последние претерпевают изомеризацию только при нагревании (140°) в присутствии перекиси трет.-бутила (ПТБ) (1); меркаптол (I) перегруппировывается в 1,2-бис-(фенилтио)-этилбензол (II) при нагревании как в присутствии перекиси, так и в ее отсутствие (2). Механизм термической и фотохимической перегруппировки меркаптола I оставался неизвестным.

В настоящей работе проведено препаративное исследование химических превращений меркаптола I при фотолизе и термоллизе, а также изучены методом э.п.р. радикалы, промежуточно образующиеся при фотолизе. Меркаптол I как при облучении (ПРК-4), так и при термическом разложении при 130° образует 1,2-бис-(фенилтио)-этилбензол (II), 2-фенилтиостирол (III), 2-фенилтиоэтилбензол (IV), дифенилдисульфид (V), тиофенол (VI) и ацетофенон (VII). Идентификацию продуктов (II)–(VII) осуществляли по заведомым образцам методом г.ж.х. Продукт II выделили на Al_2O_3 и выход его составил 10%.

Результаты исследования фотохимических превращений I в присутствии 2-метил-2-нитрозопропана при температурах от -65 до +25° представлены в табл. 1 и на рис. 1. Методика эксперимента описана в работе (3).

В спектре, представленном на рис. 1, I, имеется три триплета с $a_N = 25,7$ гс (линии a), $a_N = 16,5$ гс (линии б) и $a_N = 15,5$ гс (линии в), из которых два последних можно отнести к известным радикалам $(CH_3)_3C(N-O)SPh$ (4) (K'), $(CH_3)_3C(N-O)C(CH_3)_3(M')$ (5) соответственно. Имеющийся в спектре триплет с $a_N = 25,7$ гс может быть отнесен по аналогии (6, 7) к радикалу D' , который может образоваться при фиксации ловушкой радикала D, получающегося в результате окисления (8, 9) радикала B (схема 1).



* HX — донор водорода.

Радикал Д отрывает водород от метильной группы меркаптола I, подобно радикалу $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$, и генерирует радикал А, который при изомеризации дает радикал Б. Следовательно, при фотохимической изомеризации меркаптола I стадия инициирования осуществляется алкоксильными радикалами (Д), а весь процесс может быть описан схемой 1. На рис. 1, 2 приведен спектр э.п.р., полученный при облучении меркаптола I в CH_2Cl_2 при комнатной температуре в присутствии 2-метил-2-нитрозопропана, а в табл. 1 — параметры, вычисленные из этого спектра. Из сравнения спектров, полученных при различных температурах (рис. 1, 1 и 2), видно, что повышение температуры приводит к исчезновению триплета, с $a_N =$

Таблица 1

Нитроксильные радикалы $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{N}-\text{O}^*)\text{R}^*$, идентифицированные при фотоллизе дифенилмеркаптола ацетофенона (I) в присутствии 2-метил-2-нитрозопропана

R	Получение	a_N , гс	Условия генерирования радикалов		
			темпера- тура, °C	раство- ритель	приме- чание
$\text{PhC}(\text{SPh})\text{CH}_3$ (Д) O—	$\text{PhC}(\text{SPh})_2\text{CH}_3$ (I)	25,7	-65÷-50	CH_2Cl_2	
$\text{PhC}(\text{SPh})\text{CH}_2\text{SPh}$ (Б) $\text{PhC}(\text{SPh})_2\text{CH}_2-$ (А)	$\left\{ \begin{array}{l} \text{PhC}(\text{SPh})_2\text{CH}_3$ (I) \\ \text{PhCH}(\text{SPh})\text{CH}_2\text{SPh} \text{ (II)} \\ \text{PhC}(\text{SPh})_2\text{CH}_3 (I) \end{array} \right.	$\left\{ \begin{array}{l} 11,9 \\ 12,1 \\ 12,0 \\ 14,3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 20-25 \\ 20-25 \\ 20-25 \\ 20-25 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Cl}_2 \\ \text{CCl}_4 \\ \text{CCl}_4 \\ \text{CH}_2\text{Cl}_2 \end{array} \right.$	$a_H = 7,6$ гс
$\text{PhS}-$ (К) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ (М)	$\text{PhC}(\text{SPh})_2\text{CH}_3$ (I)	$\left\{ \begin{array}{l} 16,5 \\ 15,5 \\ 15,1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -65-+25 \\ -65-+25 \\ 25 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Cl}_2 \\ \text{CH}_2\text{Cl}_2 \\ \text{CCl}_4 \end{array} \right.$	Побочно (³)
$\text{ClC}(=\text{O})$ 	CCl_4	6,5	20-25	CCl_4	Побочно (¹⁰)

* Нитроксильные радикалы, соответствующие радикалам R, обозначены в тексте теми же прописными буквами, но со штрихом сверху.

$=25,7$ гс, и появлению двух новых триплетов с соотношением интенсивностей 1:1:1 в каждом с $a_N=11,9$ гс (линии ε), $a_N=15,1$ гс (линии δ) и сигналов, состоящих из трех триплетов, с соотношением интенсивности 1:2:1 с $a_N=14,3$ гс и $a_H=7,6$ гс (линии ϵ). При облучении I в CCl_4 получен такой же набор сигналов, а для двух триплетов (линии ε и δ) значения a_N оказались равными, соответственно, 12,1 гс и 14,8 гс. Сигналы из трех триплетов (линии ϵ) отнесены нами к неперегруппированному радикалу А'. Для выяснения вопроса о том, какой из рассмотренных неотнесенных триплетов (линии ε и δ) соответствует перегруппированному радикалу Б', мы изучили радикалы Б, полученные из II в присутствии ПТБ и 2-метил-2-нитрозопропана в CCl_4 , и наблюдаемый триплет с соотношением интенсивности линий 1:1:1 и $a_N=12$ гс отнесли к Б'. Таким образом, подтверждено, что в спектре (рис. 1, 2), полученном при облучении меркаптола I, триплет с $a_N=12,1$ гс можно отнести к перегруппированному радикалу Б'. Триплет с $a_N=14,8$ гс, по-видимому, относится к радикалу В', который трудно идентифицировать из-за близости значений a_N радикала В' ($a_N=14,8$ гс) и М' ($a_N=15,1$ гс). Образование на стадии инициирования радикала В подтверждается также следующими экспериментальными фактами. По схеме 1 образование радикалов В и их окисление в радикалы Д должно повлечь за собой получение ацетофенона как за счет фрагментации радикалов Д, так и разложения полудиокетала VIII. Действительно, в реакционных смесях, полученных при нагревании I в присутствии ПТБ, а также при фотоллизе и термоллизе был

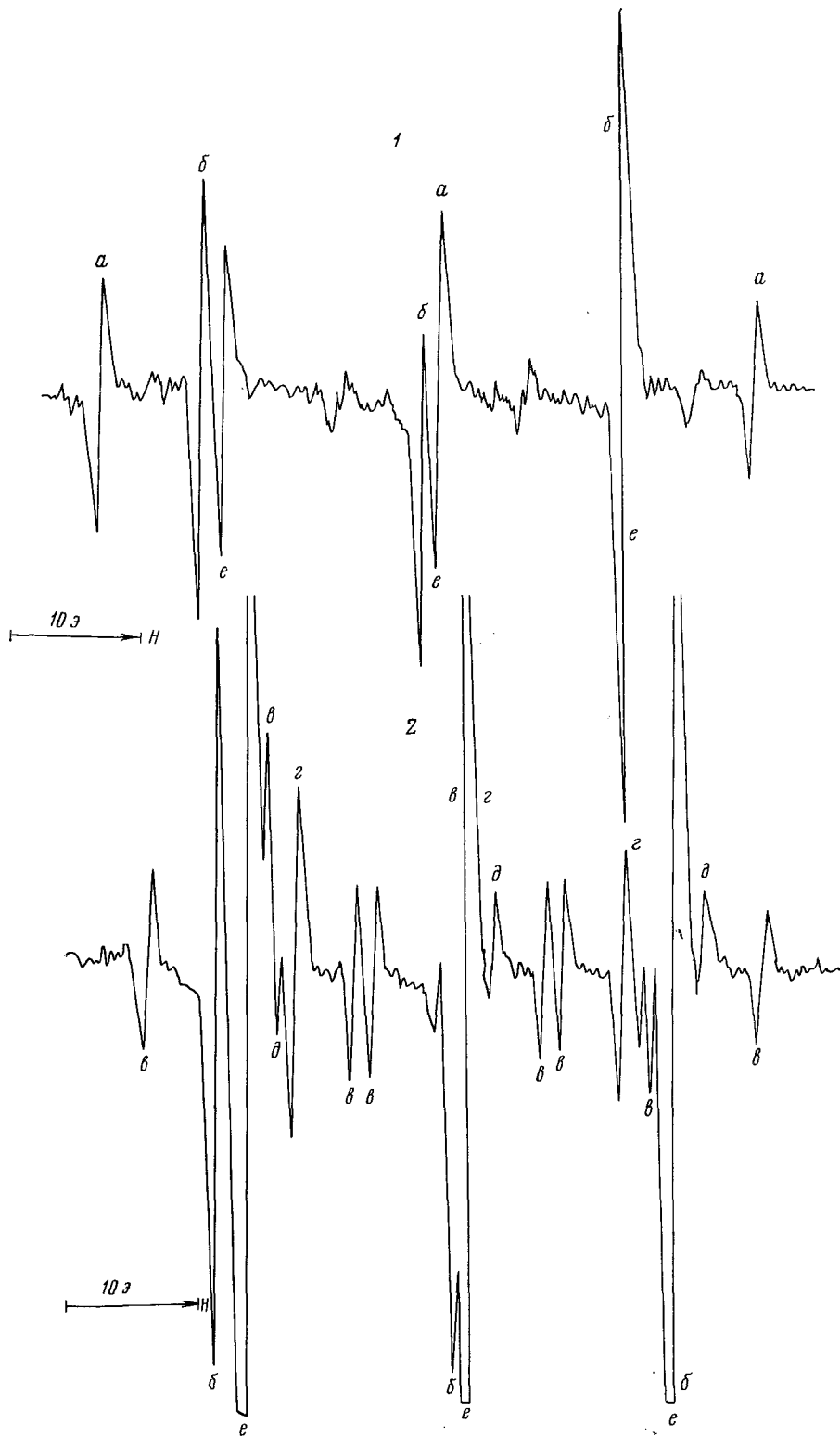


Рис. 1. Э.п.р. спектры нитроксильных радикалов, образующихся при у.-ф. облучении раствора дифенилмеркаптола ацетофенона (I) в CH_2Cl_2 в присутствии 2-метил-2-нитропропана. 1 — при $-50 \div -65^\circ \text{C}$: a — $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{N}-\dot{\text{O}})\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{SPh})\text{Ph}$ (D'); b — $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{N}-\dot{\text{O}})\text{SPh}$ (K'); e — $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{N}-\dot{\text{O}})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (M'). 2 — при 25° : a — $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot (\text{N}-\dot{\text{O}})\text{CH}_2\text{C}(\text{SPh})_2\text{Ph}$ (A'); z — $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{N}-\dot{\text{O}})\text{C}(\text{Ph})(\text{SPh})\text{CH}_2\text{SPh}$ (B'); ∂ — $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot (\text{N}-\dot{\text{O}})\text{C}(\text{CH}_3)(\text{SPh})\text{Ph}$ (B'); b — $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{N}-\dot{\text{O}})\text{SPh}$ (K'); e — $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{N}-\dot{\text{O}})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (M').

идентифицирован ацетофенон, выход которого растёт при проведении опытов на воздухе (табл. 2). Выше было отмечено, что меркаптол I перегруппировывается в бис-сульфид II также и при термоллизе. По-видимому, этот процесс согласуется со схемой 1.

Полученные данные указывают, что различие в поведении дифенилмеркаптолов ацетофенона (I) и ацетона (IX) при нагревании (130° C) в отсутствие перекиси связано с тем, что I в этих условиях разлагается с образованием в результате окисления радикалов Д, инициирующих реакцию, а IX термически стабилен. В работе (2) было показано, что меркаптол (IX) при нагревании (130°) с небольшим количеством I и в отсутствие перекиси способен претерпевать изомеризацию с 1,2-миграцией фенилтиогруппы. Данные настоящей работы показывают, что инициирование перегруппировки в этом случае, очевидно, осуществляется радикалами Д, образующимися в результате термоллиза I.

Таким образом, в данном исследовании идентифицированы все радикалы, образующиеся при изомеризации дифенилмеркаптола ацетофенона на стадиях инициирования, перегруппировки с 1,2-миграцией PhS-групп, фрагментации и окисления промежуточных радикалов.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
25 XI 1975

Таблица 2

Выходы ацетофенона и тиофенола (в % от теории) при термоллизе и фотолизе меркаптола I (г.ж.х.)

Соединение	Термоллиз, 130°		Фотолиз, 86°	
	на воздухе	в азоте *	на воздухе *	в азоте *
C ₆ H ₅ COCH ₃	6,6	1,0	7,5	3,8
C ₆ H ₅ SH	1,0	58,0	10,3	25,4

* Опыты проведены в запаянных ампулах.

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Х. Фрейдлина, А. Б. Терентьев, Р. Г. Петрова, ДАН, т. 149, 860 (1963).
- ² Р. Х. Фрейдлина, А. Б. Терентьев, Р. Г. Петрова, ДАН, т. 151, 866 (1963).
- ³ Р. Г. Гасанов, И. И. Кандор, Р. Х. Фрейдлина, ДАН, т. 226, № 2 (1976).
- ⁴ T. H. Leaver, G. C. Ramsay, Tetrahedron, v. 25, 23, 5669 (1969).
- ⁵ S. Forshult, C. Lagercrantz, K. Torssell, Acta chem. scand., v. 23, 522 (1969).
- ⁶ M. J. Perkins, P. Ward, J. Chem. Soc., B, № 2, 395 (1970).
- ⁷ A. Mackor, Th. J. W. Wayer et al., Tetrahedron Letters, № 5, 385 (1967).
- ⁸ У. Прайер, Свободные радикалы, М., «Атомиздат», 1970, стр. 277.
- ⁹ H. Zeldes, R. Livingston, J. Chem. Phys., v. 44, 1245 (1966).
- ¹⁰ J. W. Hartgerink, J. B. F. N. Engberts, Th. J. de Boer, Tetrahedron Letters, № 29, 2709 (1971).