

А. Н. ЛОВЦОВА, Т. Н. ШАТКИНА, академик О. А. РЕУТОВ

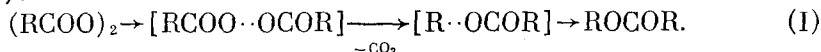
О СОВМЕСТНОМ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ПЕРЕКИСЕЙ ЦИКЛОПЕНТАНОИЛА И ЦИКЛОГЕКСАНОИЛА В БЕНЗОЛЕ

При термическом разложении перекисей циклических ацилов в различных растворителях одними из основных продуктов являются углеводороды и сложные эфиры.

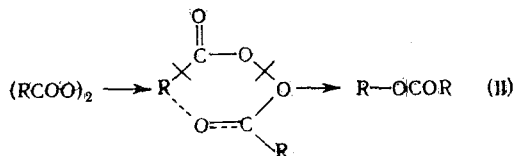
Если образование углеводородов однозначно рассматривается как взаимодействие возникающих радикалов $R^\cdot$ перекиси с растворителем или их рекомбинация в клетке, то механизм образования сложных эфиров неясен.

Предлагаемые в литературе механизмы образования эфиров можно разделить на три группы.

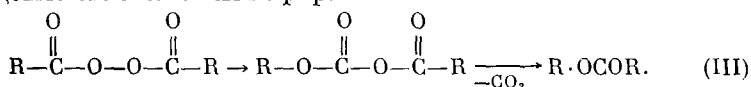
1. Термолиз перекисей рассматривается как радикальная реакция и соответственно образование эфиров на основании термодинамических данных и данных х.п.я. объясняется рекомбинацией радикалов $R^\cdot$ и $RCOO^\cdot$ в клетке (¹):



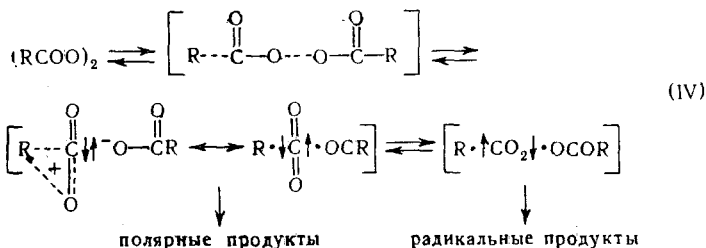
2. Для образования сложного эфира при разложении перекиси 4-трет-бутилциклогексаноила на основании кинетических и стереохимических данных предлагается циклический молекулярный механизм (²):



3. Некоторые авторы (³) для перекисей вторичных ацилов предлагают единственный путь термолиза — изомеризацию в карбонат и далее превращение его в сложный эфир:



Уоллинг (⁴) считает, что нет отдельно радикального и гетеролитического путей разложения перекиси: термолиз перекиси проходит через образование единственного переходного состояния, в котором радикальная или ионная природа реакции еще не определена. Далее образуется короткоживущая ион-радикальная пара, ведущая к полярным или радикальным продуктам реакции:



Целью настоящей работы было исследование некоторых возможных путей образования сложных эфиров при разложении перекисей ацилов циклоалифатического ряда.

Если образование сложных эфиров происходит через циклическое переходное состояние или через промежуточное образование карбоната, то разложение смеси двух перекисей $(RCOO)_2$ и $(R'COO)_2$ даст только два соответствующих эфира $RCOOR$ и $R'COOR'$.

Мы выбрали для изучения смесь перекисей цикlopentаноила $(R_5COO)_2$ и циклогексапоила $(R_6COO)_2$, считая, что сходное строение перекисей обуславливает одинаковый механизм их разложения.

Разложение смеси перекисей проводилось при кипячении в бензоле их эквимолекулярных количеств в течение 3 час. Состав продуктов реакции

Таблица 1

Относительное содержание, % *							
R_5-R_5	R_6-R_6	R_5-R_6	R_5-Ph	R_6-Ph	R_5COOR_5 I	$R_5COOR_5 +$ II $+ R_5COOR_6$ III	R_6COOR_6 IV
2	4	~1	2	4	8,5	29 (4+25) **	50

* Средние данные из трех опытов.

** Относительное содержание в смеси эфиров II и III определяли методом г.ж.х. по количеству образовавшихся в результате гидролиза эфирной фракции цикlopentанола и циклогексанола за вычетом известных количеств соответствующих спиртов из эфиров I и IV.

устанавливали методом г.ж.х. (колонка 3м, 10% трис-цианэтоксипропан, 160° , He, 80 мл/мин). Данные анализа основных образующихся продуктов приведены в табл. 1. Низкокипящая углеводородная фракция не исследовалась.

Таким образом, как видно из данных табл. 1, при разложении смеси двух перекисей образуются все четыре возможных эфира.

Образование смешанных эфиров R_6COOR_5 и R_5COOR_6 нельзя объяснить ни разложением промежуточно образующихся карбонатов $R_6OCOOCOR_6$ и $R_5OCOOCOR_5$ по схеме (III), ни образованием циклического переходного состояния по схеме (II). Естественно предположить, что в процессе термоллиза перекиси образуется клеточная радикальная (схема (I)) или ион-радикальная пара (схема (IV)).

На основании изучения методом х.п.я. продуктов термоллиза перекисей было высказано предположение ⁽⁵⁾, что радикалы клетки диффундируют в раствор и снова объединяются во вторичные пары. Именно на этой стадии и может происходить образование смешанных пар, которые и дают смешанные сложные эфиры R_6COOR_5 и R_5COOR_6 .

Разложение перекиси $(R_5COO)_2$ и декарбоксилирование образующихся радикалов $R_5COO\cdot$ протекает значительно быстрее соответствующих реакций для $(R_6COO)_2$ ⁽⁶⁾, что ведет к преобладанию в реакционной смеси продуктов, содержащих $R_5\cdot$.

Перекиси циклогексапоила и цикlopentаноила получали по методу, описанному в ⁽⁶⁾ в бензоле.

Термическое разложение перекисей цикlopentаноила и циклогексапоила. Смесь 2,5 г перекиси цикlopentаноила и 2,8 г перекиси циклогексапоила в 130 мл абс. бензола нагревали при 80° 4 часа. Реакционную смесь после удаления бензола анализировали методом г.ж.х., затем гидролизовали кипячением с 25% NaOH, летучие про-

дукты отогнали с водяным паром, дистиллат экстрагировали эфиром, сушили MgSO_4 . Остаток после удаления эфира анализировали методом г.ж.х.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
4 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

¹ R. Kaptein, Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization, Ph. D. Thesis, Leiden, 1971; K. Fujimori, S. Oae, Tetrahedron, v. 29, 65 (1973); R. C. Lamb, I. G. Pacifici, J. Am. Chem. Soc., v. 86, 916 (1964). ² H. Lau, H. Hart, J. Am. Chem. Soc., v. 81, 4897 (1959). ³ F. D. Greene, H. P. Stein et al., J. Am. Chem. Soc., v. 86, 2080 (1964); R. C. Lamb, I. G. Pacifici, P. W. Ayers, J. Am. Chem. Soc., v. 87, 3928 (1965); Ch. Walling, H. N. Moulden et al., J. Am. Chem. Soc., v. 87, 518 (1965). ⁴ Ch. Walling, H. P. Waits et al., J. Am. Chem. Soc., v. 92, 4927 (1970). ⁵ F. J. Adrian, J. Chem. Phys., v. 53, 3374 (1970); v. 54, 3912 (1971). ⁶ H. Hart, D. P. Wyman, J. Am. Chem. Soc. v. 81, 4891 (1959).