

На правах рукописи

СЕЛЕЗНЁВ ДМИТРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГОМОЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
АЛКИЛГИПОГАЛОГЕНИТОВ И АЛКИЛНИТРИТОВ**

02.00.03 – органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

Уфа – 2002

Работа выполнена в НИИ малотоннажных химических продуктов и реактивов и на кафедре биохимии и технологии микробиологических производств Уфимского государственного нефтяного технического университета.

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: доктор химических наук, профессор
Зорин Владимир Викторович

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: доктор химических наук, профессор
Злотский Семен Соломонович

кандидат химических наук,
Колбин Александр Михайлович

ВЕДУЩЕЕ ПРЕДПРИЯТИЕ: Башкирский государственный университет

Защита состоится 25 октября 2002 г. в 16³⁰ час. на заседании диссертационного совета Д 212.289.01 при Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу: 450062, Уфа-62, Космонавтов 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Автореферат разослан “25” сентября 2002 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
профессор

А.М. Сыркин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Алкилгипогалогениты широко используются в органическом синтезе для получения сложных эфиров, тетрагидрофуранов, ацеталей, галогенспиртов, стероидных соединений и т.д.

Большинство опубликованных ранее работ, посвященных изучению химии этих соединений, связаны с исследованиями третичных алкилгипохлоритов. В последние годы все больший интерес проявляется к исследованиям гомолитических превращений *n*-алкилгипохлоритов и их реакциям с различными органическими соединениями. В то же время данные о реакционной способности и направлении превращений *n*-алкилгипобромитов и *n*-алкилнитритов в гомолитических жидкофазных реакциях, а также гипогалогенитов замещенных бензиловых, вторичных спиртов, диолов и возможности их применения в органическом синтезе практически отсутствуют в литературе.

В связи с этим представляется актуальным и перспективным исследование реакционной способности и новых синтетических возможностей различных органических гипогалогенитов и нитритов, а также разработка на их основе новых эффективных методов синтеза ценных органических соединений.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планами НТП Минобразования РФ ПТ. 477 “Теоретические основы методов получения малотоннажных химических продуктов и реактивов” (приказ Минобразования РФ от 31.12.98 №3293, распоряжение Минобразования РФ от 14.01.99 №12-30) и в соответствии с Федеральной целевой программой “Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки на 1997-2001 гг.”

Цель работы. Исследование новых гомолитических жидкофазных реакций органических гипогалогенитов, алкилнитритов и возможности их использования в органическом синтезе.

Исходя из поставленной цели, в работе решались следующие задачи:

- исследование гомолитического расщепления *n*-алкилгипобромитов;
- исследование взаимодействия *n*-алкилгипобромитов с альдегидами и относительной реакционной способности альдегидов в реакциях с *n*-алкилгипобромитами;

- исследование реакций н-алкилгипогалогенитов с н-алкилнитритами;
- исследование реакций гомолитического расщепления гипогалогенитов бензиловых спиртов;
- исследование реакций гомолитического расщепления гипогалогенитов вторичных спиртов и диолов.

Научная новизна. Впервые систематически изучены реакции гомолитического расщепления н-алкилгипобромитов. Показано, что алкилгипобромиты легко подвергаются индуцированному расщеплению с образованием сложных эфиров.

Впервые исследованы реакции н-алкилгипобромитов с альдегидами и определены основные направления их протекания. Методом конкурирующих реакций определена относительная реакционная способность алифатических и ароматических альдегидов в реакциях с н-алкилгипобромитами.

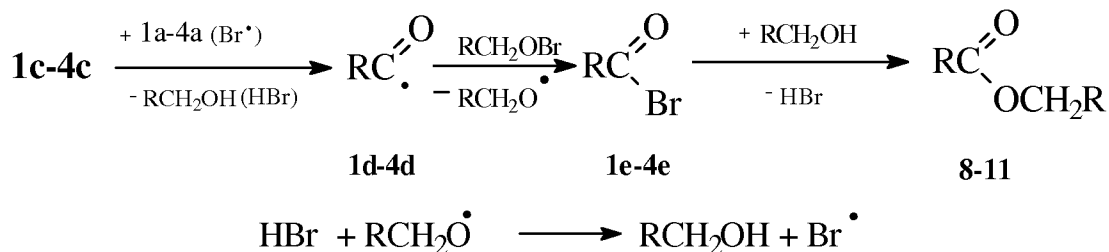
Впервые исследованы реакции н-алкилнитритов с н-алкилгипогалогенитами. Показано, что н-алкилгипогалогениты инициируют превращения, стабильных в нормальных условиях, н-алкилнитритов с образованием сложных эфиров, спиртов и альдегидов.

Впервые изучены реакции гомолитического расщепления гипогалогенитов бензиловых, вторичных спиртов и диолов. Показано, что в зависимости от структуры, они превращаются в линейные или циклические сложные эфиры, альдегиды, кетоны, дикетоны и спирты.

Практическая ценность работы. Разработаны новые препаративные методы получения сложных эфиров (восков), различных кетонов, дикетонов и 4-бутанолида. Разработана научно-техническая документация на производство 2 реактивов.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи и тезисы 5 докладов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы, изложена на 112 страницах машинописного текста и содержит 18 таблиц, 1 рисунок, 92 библиографические ссылки.



1a-4a, 1b-4b, 1d-4d, Br \cdot \rightarrow продукты обрыва цепи реакции

R= CH₃ (**1,8**), n-C₃H₇ (**2,9**), n-C₅H₁₁ (**3,10**), n-C₆H₁₃ (**4,11**).

При расщеплении исходных алкилгипобромитов (**1-4**) образуются алкоксильные радикалы (**1a-4a**) и атомы брома. Взаимодействуя с исходными гипобромитами они отрывают атом водорода из наиболее активного α -положения, что приводит к образованию α -бромоксиалкильных радикалов (**1b-4b**), спиртов и бромистого водорода. Радикалы (**1b-4b**) мономолекулярно расщепляются на атомы брома и альдегиды (**1c-4c**), которые, взаимодействуя с радикалами (**1a-4a**, Br \cdot) дают ацильные радикалы (**1d-4d**), превращающиеся в реакции с гипобромитами в бромангидриды (**1e-4e**). Реакция последних со спиртами приводит к сложным эфирам (**8-11**). Не исключено образование альдегидов (**1c-4c**) при диспропорционировании первичной радикальной пары в “клетке” растворителя.

Таким образом, протекает радикально-цепное индуцированное расщепление n-алкилгипобромитов в сложные эфиры, спирты и бромистый водород.

Вероятно, часть алкоксильных радикалов, образующихся при расщеплении гипобромитов, взаимодействует с возникающим в ходе реакции бромистым водородом, в результате чего образуется спирт и генерируются атомы брома.

Таблица 1

Выходы сложных эфиров, образующихся при гомолитическом расщеплении гипобромитов первичных спиртов, температура 20-25 $^{\circ}$ C, растворитель – бензол

Алкилгипобромит (№)	Сложный эфир (№)	Выход, %
CH ₃ CH ₂ OBr (1)	CH ₃ COOCH ₂ CH ₃ (8)	60
C ₃ H ₇ CH ₂ OBr (2)	C ₃ H ₇ COOCH ₂ C ₃ H ₇ (9)	53
C ₅ H ₁₁ CH ₂ OBr (3)	C ₅ H ₁₁ COOCH ₂ C ₅ H ₁₁ (10)	45
C ₆ H ₁₃ CH ₂ OBr (4)	C ₆ H ₁₃ COOCH ₂ C ₆ H ₁₃ (11)	42

Снижение выходов конечных продуктов реакции с ростом длины углеводородной цепи *n*-алкилгипобромитов очевидно связано с увеличением числа активных СН – связей, что приводит к росту доли побочных реакций и, соответственно, к снижению выхода целевых продуктов.

Образование гексил- и гептилбромидов (**12-13**), вероятно, происходит в результате вторичных превращений, накапливающихся в ходе реакции спиртов и бромистого водорода. Отсутствие бромалканов среди продуктов реакций гомолитического расщепления гипобромитов (**1,2**), по-видимому, связано с большей активностью этилового и бутилового спиртов, а также уксусного и масляного альдегидов по сравнению с гексиловым и гептиловым спиртами и соответствующими альдегидами, и полного их расходования на стадиях передачи цепи и образования сложных эфиров (**8,9**).

В отличие от гипобромитов (**1-4**) в тех же условиях при гомолитическом расщеплении высших *n*-алкилгипобромитов: октил-, децил- и додецилгипобромитов (**5-7**) наряду со сложными эфирами: октилоктаноатом (**14**), децилдециноатом (**15**) и додецилдодециноатом (**16**) в значительных количествах образуются соответствующие альдегиды (**17-19**), а также спирты (**20-22**) (табл.2). В реакционной смеси обнаружены соответствующие бромалканы (**23-25**) с выходами 4-6 %.

Таблица 2

Состав реакционной смеси гомолитического расщепления гипобромитов высших спиртов, температура 20-25^oС, растворитель – бензол

Алкилгипобромит (№)	Продукты (№)	Содержание, %
C ₇ H ₁₅ CH ₂ OBr (5)	C ₇ H ₁₅ CH ₂ OH (20)	48
	C ₇ H ₁₂ CHO (17)	8
	C ₇ H ₁₂ COOCH ₂ C ₇ H ₁₅ (14)	39
C ₉ H ₁₉ CH ₂ OBr (6)	C ₉ H ₁₉ CH ₂ OH (21)	47
	C ₉ H ₁₆ CHO (18)	13
	C ₉ H ₁₆ COOCH ₂ C ₉ H ₁₉ (15)	35
C ₁₁ H ₂₃ CH ₂ OBr (7)	C ₁₁ H ₂₃ CH ₂ OH (22)	48
	C ₁₁ H ₂₀ CHO (19)	15
	C ₁₁ H ₂₀ COOCH ₂ C ₁₁ H ₂₃ (16)	33

Полученные результаты указывают на то, что расщепление гипобромитов высших спиртов (**5-7**) в значительной степени протекает по схеме, характерной

для простейших *n*-алкилгипобромитов (**1-4**), однако различия в реакционной способности промежуточных соединений заметно изменяют состав и выход конечных продуктов реакции.

Более низкий выход сложных эфиров (**14-16**) при превращениях длинноцепочечных *n*-алкилгипобромитов (**5-7**) по сравнению с простейшими *n*-алкилгипобромитами (**1-4**), вероятно, связан с ростом доли побочных реакций и с меньшей реакционной способностью образующихся в ходе реакции длинноцепочечных спиртов и альдегидов.

Продукты реакции выделяли перегонкой и при необходимости очищали методом жидкостной колоночной хроматографии. Полученные соединения идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР H^1 и C^{13} .

Таким образом, *n*-алкилгипобромиты являются легкодоступными реагентами и могут быть использованы в препаративных целях для синтеза сложных эфиров, в частности для получения высших сложных эфиров (восков).

2. Взаимодействие алкилгипобромитов с альдегидами

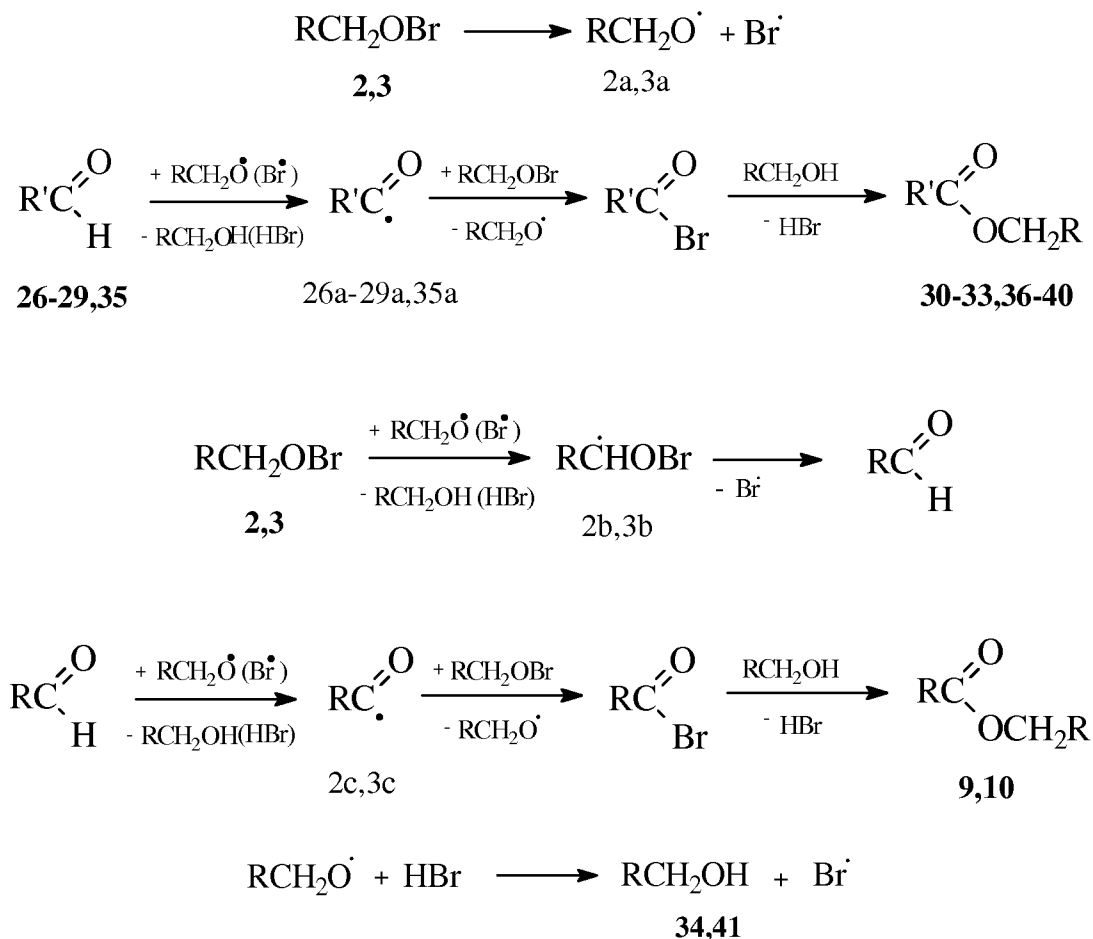
Известно, что взаимодействие альдегидов с *n*-алкилгипохлоритами приводит к соответствующим сложным эфирам с высокими выходами. Реакции алкилгипобромитов с альдегидами не изучены. Поскольку индуцированное гомолитическое расщепление *n*-алкилгипобромитов предполагает образование на промежуточных стадиях альдегидов (п.1), было исследовано взаимодействие *n*-алкилгипобромитов с альдегидами.

Установлено, что бутилгипобромит (**2**) в инертной атмосфере (аргон) при 20-25°C, естественном освещении и мольном соотношении реагентов 1:1 легко взаимодействует с валериановым (**26**), бензиловым (**27**), *p*-хлор- и *p*-метоксибензиловыми (**28-29**) альдегидами с образованием соответствующих бутилацилатов (**30-33**) (табл.3). При этом во всех опытах одновременно образуются бутилбутират (**9**), бутиловый спирт (**34**) и выделяется бромистый водород.

В аналогичных условиях гексилгипобромит (**3**) легко взаимодействует с масляным (**35**), валериановым (**26**), бензиловым (**27**), *p*-хлор- и *p*-метокси-

бензиловыми (28-29) альдегидами, с образованием соответствующих гексилацилатов (36-40) (табл. 3). При этом во всех опытах одновременно образуются гексилгексаноат (10), гексиловый спирт (41) и выделяется бромистый водород.

Характер образующихся продуктов и данные по гомолитическому расщеплению *n*-алкилгипобромитов (п.1) позволяют предположить следующую схему протекания реакции:



2a-с,3a-с, 26-29a, 35a, Br[·] → продукты обрыва цепи реакции

R = C₃H₇ (2,9,30-34), C₅H₁₁ (3,10,36-41); R' = C₃H₇ (35), C₄H₉ (26), C₆H₅ (27), *p*-ClC₆H₄ (28), *p*-CH₃OC₆H₄ (29).

Взаимодействие альдегидов (26-29,35) с алкоксильными радикалами и атомами брома, возникающими в результате расщепления исходных *n*-алкилгипобромитов (2,3), приводит к образованию ацильных радикалов. Последние в реакции с алкилгипобромитами (2,3) образуют бромангидриды, реакция которых со спиртами (34,41), являющимися производными исходных гипобромитов, приводит к образованию сложных эфиров (30-33,36-40).

Полученные результаты по взаимодействию н-алкилгипобромитов с альдегидами косвенно подтверждают протекание индуцированного гомолитического расщепления н-алкилгипобромитов через стадию образования соответствующих альдегидов.

Вероятно что, как и в реакциях альдегидов с алкилгипохлоритами, лимитирующей стадией процесса является отрыв атома водорода алкоксильными радикалами и атомами брома от наименее прочной углерод-водородной связи карбонильной группы альдегида.

Однако в отличие от н-алкилгипохлоритов, образование сложных эфиров в тех же условиях протекает с заметно меньшей конверсией альдегидов. По-видимому, это связано с тем, что наряду с взаимодействием с альдегидами (**26-29,35**) активно протекает побочная реакция индуцированного расщепления алкилгипобромитов (**2,3**) с образованием сложных эфиров (**9,10**).

Таблица 3

Выходы сложных эфиров при взаимодействии алкилгипобромитов с альдегидами, температура 20-25^oС, растворитель – бензол, мольное соотношение реагентов 1:1

Алкилгипобромиты, RCH ₂ OBr (№)	Альдегиды, R'CHO (№)	Конверсия Альдегида, %	Сложные эфиры, R'COOCH ₂ R
			Выход*, %(№)
C ₃ H ₇ CH ₂ OBr (2)	C ₄ H ₉ CHO (26)	45	97 (30)
	C ₆ H ₅ CHO (27)	44	94 (31)
	п-ClC ₆ H ₄ CHO (28)	45	94 (32)
	п-CH ₃ OC ₆ H ₄ CHO (29)	47	92 (33)
C ₅ H ₁₁ CH ₂ OBr (3)	C ₃ H ₇ CHO (35)	42	98 (36)
	C ₄ H ₉ CHO (26)	42	97 (37)
	C ₆ H ₅ CHO (27)	40	94 (38)
	п-ClC ₆ H ₄ CHO (28)	39	92 (39)
	п-CH ₃ OC ₆ H ₄ CHO (29)	39	91 (40)

* - выход на прореагировавший альдегид

С целью изучения относительной реакционной способности альдегидов в реакциях с н-алкилгипобромитами и влияния строения альдегидов на скорость образования сложных эфиров был использован метод конкурирующих реакций.

В реакцию с бутилгипобромитом одновременно вовлекались алифатические и ароматические альдегиды. Из полученных зависимостей на начальном участке реакции, когда конверсией субстрата можно пренебречь, были найдены относительные начальные скорости образования соответствующих сложных эфиров. Отношения величин начальных скоростей (V_0^i/V_0^1) образования сложных эфиров представлены в табл.4.

Таблица 4

Относительная реакционная способность альдегидов R^iCHO в реакции с бутилгипобромитом, температура 20-25 $^{\circ}C$, растворитель – бензол

i	R^i	V_0^i/V_0^1
1	C_4H_9	1
2	C_6H_5	0,31
3	$p-ClC_6H_4$	0,19
4	$p-CH_3OC_6H_4$	0,88
5	$p-BrC_6H_4$	0,12
6	$p-C_2H_5OC_6H_4$	0,59

Полученные результаты показывают, что по активности в реакции с бутилгипобромитом альдегиды $RCHO$ располагаются в следующий ряд:



Полученная зависимость относительной реакционной способности в ряду незамещенного и замещенных бензальдегидов в реакции с бутилгипобромитом (V_0^x/V_0^H) от природы заместителя хорошо коррелирует со значениями σ -констант заместителей и описывается уравнением Гаммета ($\lg V_0^x = \lg V_0^H + \rho\sigma$) (рис. 1), с константой реакционной серии $\rho_{Br} = -1,4$. Полученная величина ρ_{Br} свидетельствует о том, что природа заместителя в ароматическом кольце оказывает значительное влияние на скорость реакции.

Значение ρ_{Br} , полученное при исследовании реакций бензальдегидов с бутилгипобромитом по абсолютной величине несколько меньше, чем в реакциях с бутилгипохлоритом, $\rho_{Cl} = -1,6$ (Бикбулатов Р.Р, 1998 г.). Отрицательное значение ρ_{Br} показывает что, как и в случае с бутилгипохлоритом, в переходном состоянии лимитирующей стадии реакции (отрыв атома водорода от карбонильной группы

альдегида радикалами $\text{RCH}_2\text{O}^\cdot$ и Br^\cdot) на карбонильном атоме углерода генерируется частичный положительный заряд. Поэтому, электронодонорные заместители облегчают протекание реакции, в то время как электроноакцепторные ее замедляют.

Исходя из проведенных исследований следует, что, несмотря на некоторые количественные различия в протекании реакций бензальдегидов с гипобромитами и гипохлоритами, в целом они описываются общей схемой.

Небольшие различия в значениях ρ_{Br} и ρ_{Cl} в реакционных сериях с бутилгипобромитом и бутилгипохлоритом связаны с тем, что в обоих случаях в лимитирующей стадии реакции карбонильный атом водорода отрывают бутоксильные радикалы и различающиеся по реакционной способности атомы хлора и брома. Хотя различия в величинах ρ_{Br} и ρ_{Cl} невелики, влияние полярных факторов несколько более выражено в случае бутилгипохлорита.

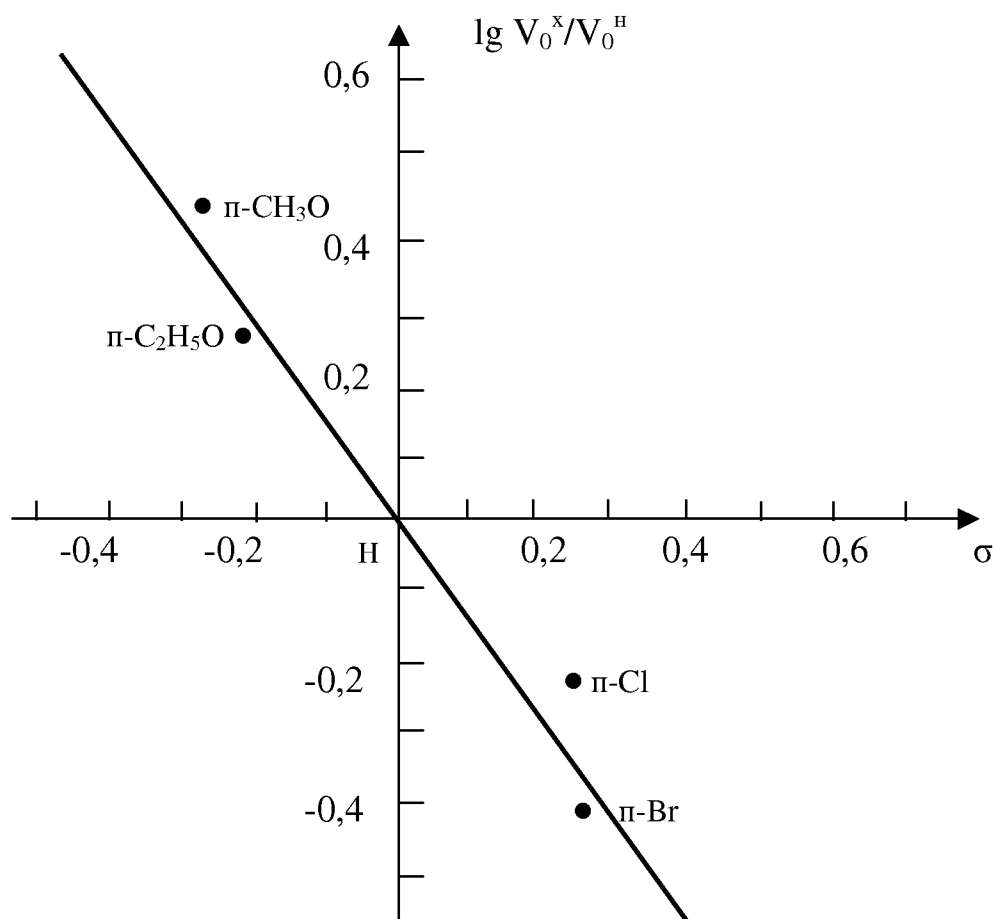


рис. 1. Зависимость $\lg V_0^X/V_0^H$ от значений индукционных констант σ заместителей X (где X=H, p-CH₃O, p-C₂H₅O, p-Cl, p-Br) бензальдегидов в реакции с бутилгипобромитом.

Таким образом, алкилгипобромиты легко и эффективно взаимодействуют с альдегидами с образованием сложных эфиров. Реакционная способность альдегидов в реакциях с алкилгипобромитами существенно зависит от их строения.

3. Взаимодействие н-алкилгипогалогенитов с н-алкилнитритами

Известно, что алкилнитриты в нормальных условиях являются стабильными соединениями. Сходство в строении алкилнитритов с алкилгипогалогенитами (R-ONO, R-OX) и возможность алкилнитритов подвергаться фотолитическому расщеплению с образованием алкоксильных радикалов позволяют предположить, что алкилгипогалогениты могут инициировать расщепление алкилнитритов. Исходя из этого, в данном разделе изучено гомолитическое расщепление н-алкилгипогалогенитов в присутствии н-алкилнитритов.

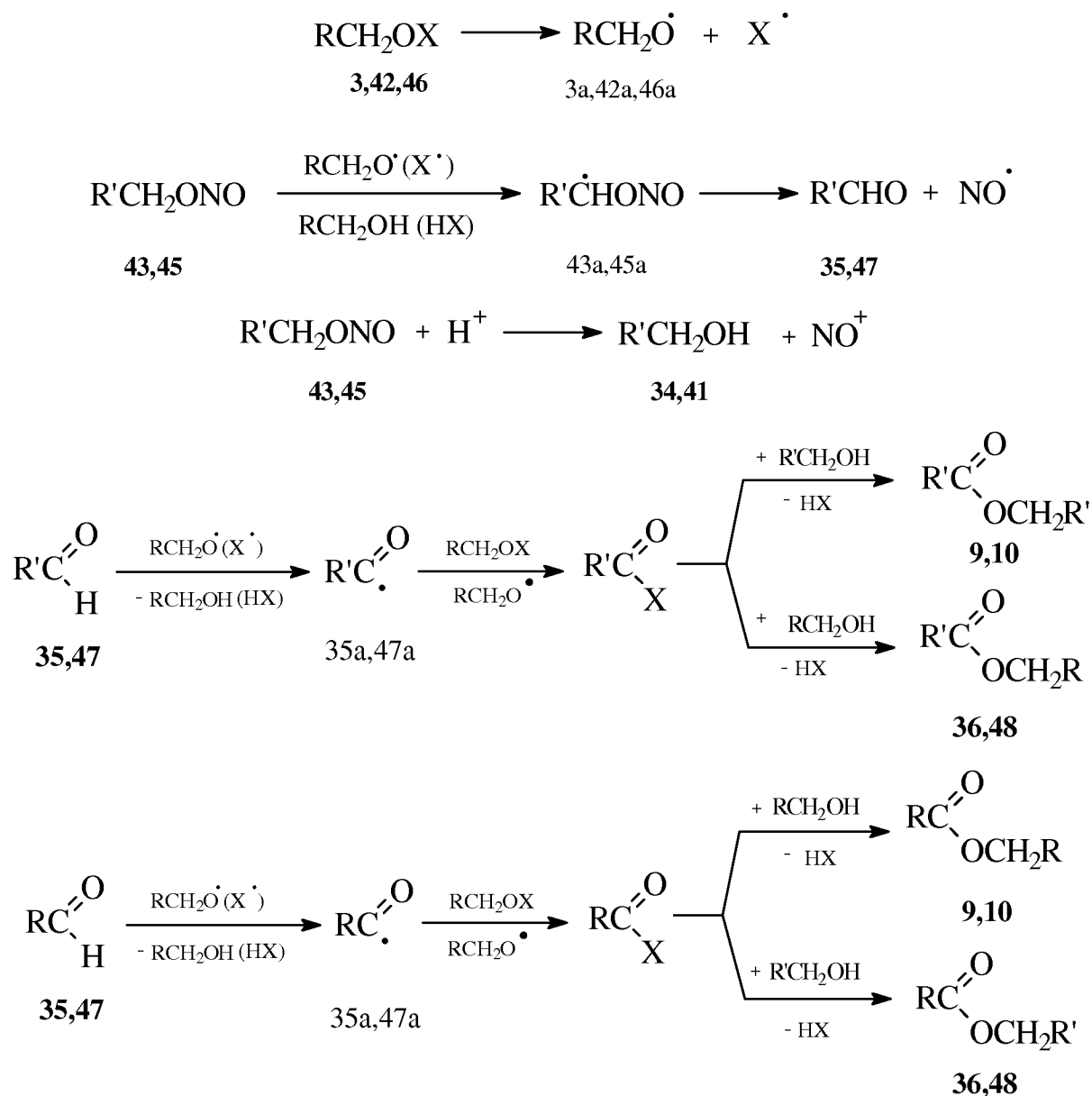
Установлено, что при взаимодействии бутилгипохлорита (42) с бутилнитритом (43) при мольном соотношении 1:1, комнатной температуре, в инертной атмосфере (аргон) образуются бутиловый спирт (34), масляный альдегид (35), бутилбутират (9) и 1,1-дибутоксидбутан (44) (табл. 5).

В тех же условиях при взаимодействии бутилгипохлорита (42) с гексилнитритом (45) и гексилгипохлорита (46) с бутилнитритом (43) основными продуктами реакций являются бутиловый (34) и гексиловый (41) спирты, масляный (35) и гексиловый (47) альдегиды, а также сложные эфиры: бутилбутират (9), гексилбутират (36), бутилгексаноат (48) и гексилгексаноат (10) (табл. 6).

При переходе от гипохлоритов к гипобромитам было установлено, что при прочих равных условиях взаимодействие бутилнитрита (43) с гексилгипобромитом (3) также приводит к образованию соответствующих спиртов (34,41), альдегидов (35,47) и сложных эфиров: бутилгексаноата (48), гексилбутирата (36), бутилбутирата (9) и гексилгексаноата (10) (табл. 6).

Полученные результаты указывают на то, что гомолитическое расщепление н-алкилгипогалогенитов инициируют превращения н-алкилнитритов.

Взаимодействие алкоксильных радикалов и радикалов галогена, возникающих в результате расщепления алкилгипогалогенитов (3,42,46), с алкилнитритами (43,45) приводит к образованию α -нитрозооксиалкильных радикалов, которые мономолекулярно расщепляются на альдегид (35,47) и радикал окиси азота.



3a,35a,42a,46a,47a, X[•] → продукты обрыва цепи реакции

R = C₃H₇ (35), C₅H₁₁ (47); R' = C₃H₇ (35,46), C₅H₁₁ (47,49).

X = Cl (42,46); Br (3).

Альдегиды (35,47) в реакции с алкоксильными радикалами и атомами галогена дают ацильные радикалы, взаимодействие которых с алкилгипогалогенитами приводит к образованию соответствующих ацилгалогенидов. Реакция последних со спиртами, возникающими в ходе превращений исходных гипогалогенитов и алкилнитритов, приводит к образованию сложных эфиров (9,10,36,48).

Аналогично, из альдегидов (**35,47**) полученных в результате расщепления алкилгипогалогенидов, образуются сложные эфиры (**9,10,36,48**).

По-видимому, образование 1,1-дибутоксидбутана (**44**) в реакции бутилгипохлорита (**42**) с бутилнитритом (**43**) происходит в результате катализируемой хлористым водородом ацетализации бутилового спирта (**34**) масляным альдегидом (**35**).

Таблица 5

Состав реакционной смеси реакции бутилгипохлорита (**42**) с бутилнитритом (**43**), температура 20-25⁰С, растворитель – бензол, мольное соотношение реагентов 1:1

Продукт	№	Содержание, %
C ₄ H ₉ OH	34	24
C ₃ H ₇ CHO	35	24
C ₃ H ₈ COOCH ₂ C ₃ H ₇	6	46
C ₃ H ₇ CH(OC ₄ H ₉) ₂	44	6

Таблица 6

Состав реакционной смеси образующейся при взаимодействии алкилгипогалогенидов с алкилнитритами, температура 20-25⁰С, растворитель – бензол, мольное соотношение реагентов 1:1

Продукт	RCH ₂ OX (№) + R'CH ₂ ONO (№)		
	C ₃ H ₇ CH ₂ OCl (42) + C ₅ H ₁₁ CH ₂ ONO (45)	C ₅ H ₁₁ CH ₂ OCl (46) + C ₃ H ₇ CH ₂ ONO (43)	C ₅ H ₁₁ CH ₂ OBr (3) + C ₃ H ₇ CH ₂ ONO (43)
	Содержание, % (№)		
RCH ₂ OH	≈ 2-3 (34)	14 (47)	≈ 4-5 (47)
RCHO	≈ 3-4 (35)	≈ 5-6 (41)	9 (41)
RCOOCH ₂ R	19 (9)	19 (10)	13 (10)
RCOOCH ₂ R'	15 (36)	16 (48)	16 (48)
R'COOCH ₂ R	17 (48)	17 (36)	22 (36)
R'COOCH ₂ R'	23 (10)	22 (9)	26 (9)
R'CH ₂ OH	15 (41)	≈ 2-3 (35)	≈ 3-4 (35)
R'CHO	≈ 3-4 (47)	≈ 2-3 (34)	≈ 3-4 (34)

Таким образом, алкилгипогалогениты инициируют превращения стабильных в нормальных условиях алкилнитритов с образованием различных сложных эфиров, спиртов и альдегидов.

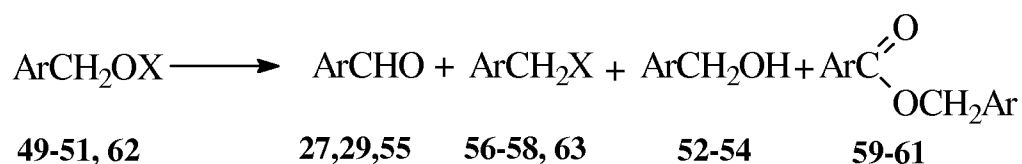
4. Гомолитическое расщепление гипогалогенитов бензиловых спиртов

В предыдущих разделах была изучена общая картина гомолитических превращений *n*-алкилгипогалогенитов и *n*-алкилнитритов. В продолжение исследований влияния строения органических гипогалогенитов на их реакционную способность в данном разделе были изучены реакции гомолитического расщепления гипогалогенитов бензиловых спиртов.

Установлено, что гипохлориты бензилового (49), *o*-фторбензилового (50) и *p*-метоксибензилового (51) спиртов в инертной атмосфере (аргон), при 20-25 °С и естественном освещении легко подвергаются расщеплению с образованием соответствующих спиртов (52,53,54), альдегидов (27,55,29), бензилхлоридов (56,57,58) и сложных эфиров: бензилового эфира бензойной кислоты (59), *o*-фторбензилового эфира *o*-фторбензойной кислоты (60), *p*-метоксибензилового эфира *p*-метоксибензойной кислоты (61) (табл. 7).

При переходе к бензилгипобромитам установлено, что в аналогичных условиях гомолитическое расщепление гипобромита бензилового спирта (62) также приводит к образованию бензойного альдегида (27), бензилового спирта (52), бензилбромид (63) и бензилового эфира бензойной кислоты (59) (табл. 7).

Анализ полученных результатов позволяет предположить, что реакция протекает аналогично гомолитическому расщеплению алкилгипогалогенитов (п 1).



Ar = C₆H₅ (27,49,52,56,59,62,63); *o*-FC₆H₄ (50,53,55,57,60);

p-CH₃OC₆H₄ (29,51,54,58,61); X = Cl (49-51,56-58); Br (62,63).

Отличительной особенностью гомолитических превращений бензилгипогалогенитов является низкий выход сложных эфиров (59-61) (таблица 7). Вероятно, это связано с тем, что накапливающиеся на начальных стадиях реакции бен-

зальдегиды (**27,29,55**) обладают меньшей реакционной способностью, чем алифатические альдегиды (п.2). На это также указывает их наличие в реакционной смеси, в отличие от расщепления алкилгипогалогенидов, при котором альдегиды обнаружены лишь в следовых количествах.

Кроме того, в отличие от н-алкилгипогалогенидов, в реакционной смеси обнаружены в значительных количествах бензилхлорид (**56**), о-фторбензилхлорид (**57**), п-метоксибензилхлорид (**58**) и бензилбромид (**63**). Образование бензилгалогенидов (**56-58,63**), вероятно, связано с вторичными превращениями бензиловых спиртов под действием выделяющихся в ходе реакций хлористого и бромистого водорода.

Таблица 7

Состав реакционных смесей гомолитического расщепления гипогалогенидов бензиловых спиртов, температура 20-25°C, растворитель – бензол

ArCH ₂ OX (№)	Содержание, % (№)			
	ArCHO (№)	ArCH ₂ X (№)	ArCH ₂ OH (№)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{ArC} \\ \diagdown \\ \text{OCH}_2\text{Ar} \end{array}$ (№)
C ₆ H ₅ CH ₂ OCl (49)	43 (27)	≈2-3 (56)	44 (52)	11 (59)
о-F-C ₆ H ₄ CH ₂ OCl (50)	39 (55)	18 (57)	32 (53)	11 (60)
п-CH ₃ O-C ₆ H ₄ CH ₂ OCl (51)	39 (29)	≈6-7 (58)	44 (54)	10 (61)
C ₆ H ₅ CH ₂ OBr (62)	30 (27)	22 (63)	36 (52)	12 (59)

В целом следует отметить, что бензилгипогалогениды расщепляются заметно медленнее, чем алкилгипогалогениды. По-видимому, это связано с большей устойчивостью бензилгипогалогенидов по сравнению с алкилгипогалогенидами, а также с меньшей реакционной способностью образующихся в ходе реакции бензальдегидов и бензилоксильных радикалов.

5. Гомолитическое расщепление гипохлоритов вторичных спиртов и диолов

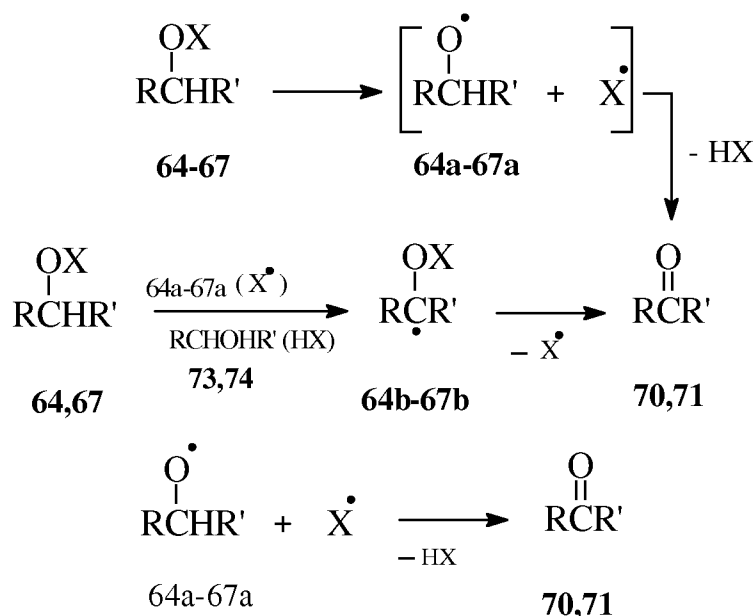
При исследовании влияния строения органических гипогалогенидов на их реакционную способность принципиально важным является изучение направления гомолитических превращений гипогалогенидов вторичных спиртов, где воз-

возможность образования промежуточных альдегидов отсутствует, а также гипогалогенитов диолов.

В данном разделе изучены реакции гомолитического расщепления гипогалогенитов вторичных спиртов и диолов.

Установлено, что индуцированное расщепление гипохлоритов и гипобромитов октанола-2 (**64,65**), 1-хлор-3-бром-пропанола-2 (**66,67**) и циклогексанола (**68, 69**) в инертной атмосфере (аргон), при температуре 20-25°C и естественном освещении приводит к образованию кетонов: октанона-2 (**70**), 1-хлор-3-бром-пропанона-2 (**71**) и циклогексанона (**72**), при этом также образуются соответствующие спирты (**73,74,75**). В случае расщепления гипогалогенитов (**68,69**) наряду с циклогексаноном обнаружено также образование 2-галогенциклогексанонов (**76,77**) (табл. 8).

Образование кетонов (**70,71**) вероятно происходит по следующей схеме:



$\mathbf{64a-67a}$, $\mathbf{64b-67b}$, $\text{X}^{\cdot} \rightarrow$ продукты обрыва цепи реакции

$\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{13}$ (**64,65,70**); CH_2Cl (**66,67,71**); $\text{R}'=\text{CH}_3$ (**64,65,70**); CH_2Br -(**66,67,71**);

$\text{X} = \text{Cl}$ (**64,66**); Br (**65,67**).

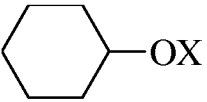
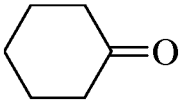
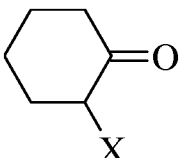
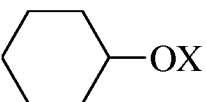
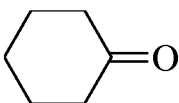
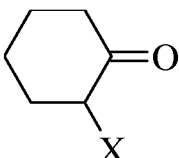
Гомолитическая диссоциация O-Hal связи гипогалогенитов (**64-67**) приводит к образованию алкоксильных радикалов (**64a-67a**) и атомами галогена, которые отрывают наиболее активный атом водорода от соответствующего гипогалогенита (**64-67**) с образованием α -галогеноксильных радикалов (**64b-67b**). Последние мономолекулярно расщепляются до соответствующих кетонов (**70,71**) и

атомов галогена. Не исключено, что образование продуктов (70,71) происходит в результате диспропорционирования в “клетке” растворителя первичной радикальной пары, возникающей в результате расщепления связи O-NaI исходного гипогалогенита. Обрыв цепи реакции может осуществляться в результате диспропорционирования этих же радикалов в объеме растворителя. Образование циклогексанона (72), вероятно, протекает по аналогичной схеме.

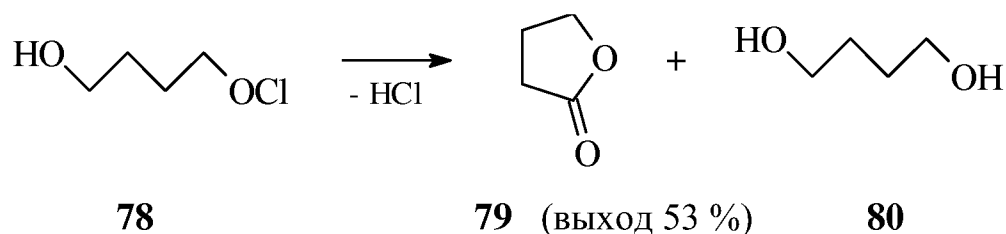
В ходе реакции протекают вторичные превращения циклогексанона (72), в которых отрывается наиболее активный атом водорода от метиленовой группы, находящейся в α -положении от кетогруппы. Образующийся при этом 2-оксоциклогексильный радикал отрывает атом галогена от гипогалогенита, образуя соответствующий 2-галогенциклогексанон (76,77).

Таблица 8

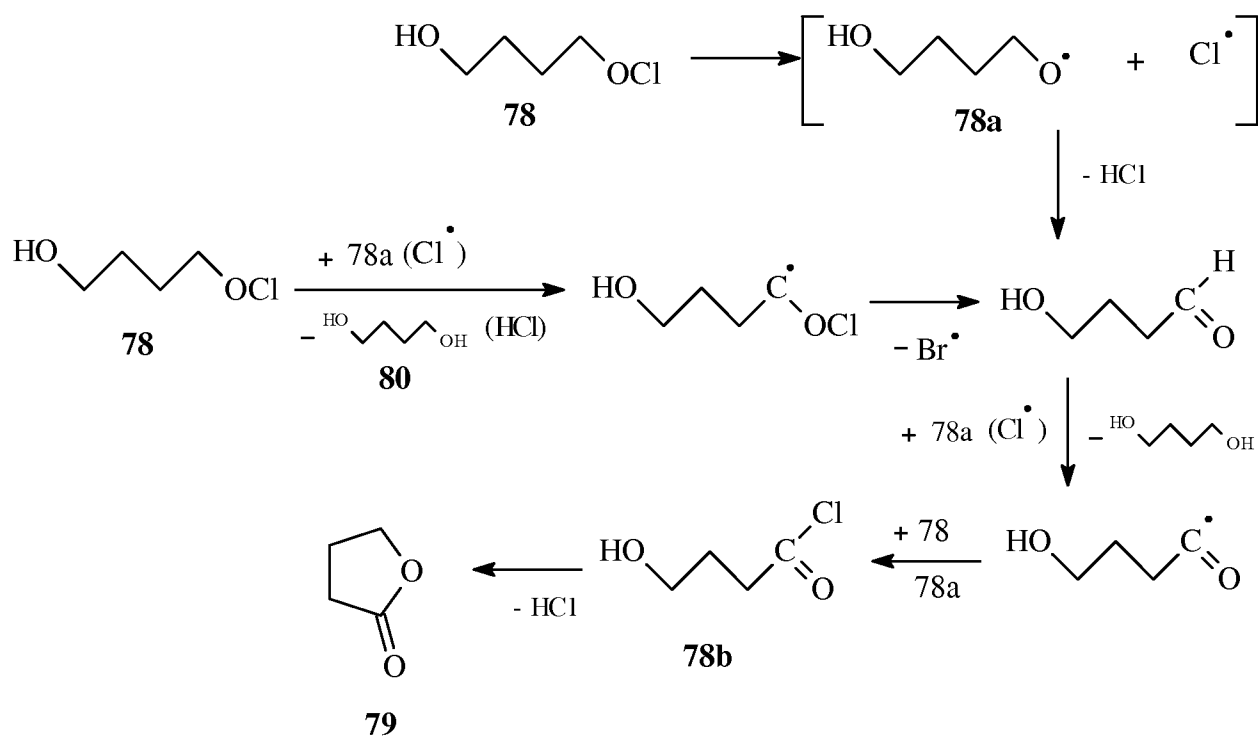
Выходы продуктов гомолитического расщепления гипогалогенитов вторичных спиртов, температура 20-25^oC, растворитель – бензол

Гипогалогенит	X(№)	Продукт (№)	№	Выход, %
$\begin{array}{c} \text{OX} \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHCH}_3 \end{array}$	Cl (64)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CCH}_3 \end{array}$	70	58
	Br (65)			51
$\begin{array}{c} \text{OX} \\ \\ \text{ClCH}_2\text{CHCH}_2\text{Br} \end{array}$	Cl (66)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{ClCH}_2\text{CCH}_2\text{Br} \end{array}$	71	43
	Br (67)			39
	Cl (68)		72	55
			76	25
	Br (69)		72	51
			77	20

При изучении индуцированного расщепления гипохлоритов диолов было установлено, что моногипохлорит 1,4-бутандиола (**78**) в инертной атмосфере (аргон), при 20-25 °С и естественном освещении превращается в 4-бутанолид (**79**), 1,4-бутандиол (**80**) и при этом выделяется хлористый водород. Реакция протекает бурно после небольшого индукционного периода.

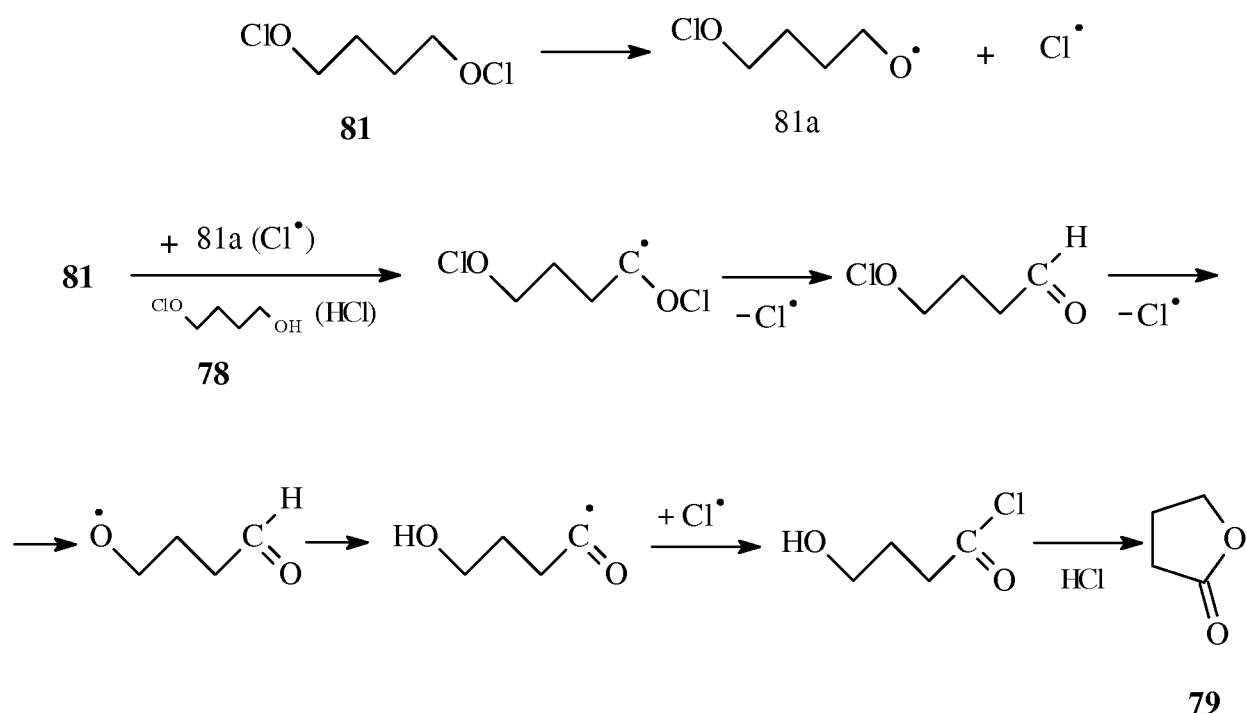


Полученные результаты в совокупности с данными по расщеплению алкилгипогалогенитов позволяют предложить следующую схему образования продуктов реакции (**79,80**):

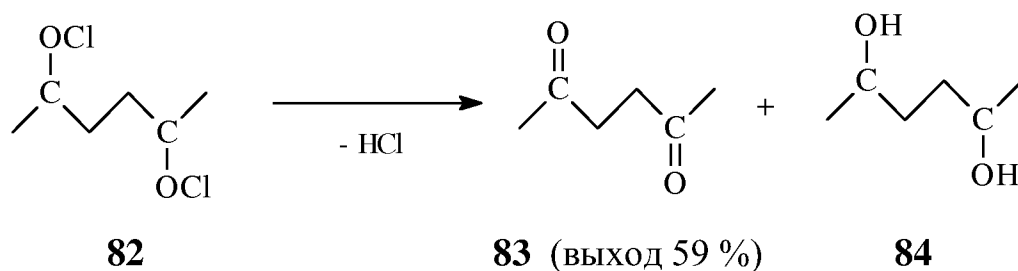


Гомолитическое расщепление моногипохлорита (**78**) по описанным ранее схемам (п. 1) приводит к образованию хлорангидрида (**78b**). Последний легко гетероциклизуется в 4-бутанолид (**79**) через промежуточное циклическое шестичленное переходное состояние.

Не исключено, что при получении гипохлорита 1,4-бутандиола помимо моногипохлорита (**78**) в реакционной смеси происходит образование бигипохлорита 1,4-бутандиола (**81**). Для изучения основных направлений протекания индуцированного расщепления последнего заведомо был получен бигипохлорит 1,4-бутандиола (**81**). Установлено, что в аналогичных условиях гомолитическое расщепление бигипохлорита 1,4-бутандиола (**81**) также приводит к 4-бутанолиду (**79**), образование которого, вероятно, протекает по следующей схеме.



Иначе протекает гомолитическое расщепление бигипохлорита 2,5-гександиола (**82**). Установлено, что в аналогичных условиях индуцированное расщепление бигипохлорита (**82**) приводит к 2,5-гександиону (**83**) и 2,5-гександиолу (**84**). Вероятно, образование 2,5-гександиона (**83**) происходит аналогично реакциям индуцированного расщепления гипогалогенитов вторичных спиртов, в результате которых образуются соответствующие кетоны и спирты.



Таким образом, гипогалогениты вторичных спиртов также как гипогалогениты первичных алканолов и бензиловых спиртов легко подвергаются гомолитическому расщеплению с образованием соответствующих кетонов. Характер продуктов гомолитического расщепления гипохлоритов диолов зависит от их строения. Расщепление гипохлорита 2,5-гександиола, содержащего две вторичные гидроксильные группы, приводит к diketону, а в случае гипохлорита 1,4-бутандиола образуется 4-бутанолид.

Выводы

1. Гомолитическое расщепление н-алкилгипобромитов в бензоле, при 20-25 °С в инертной атмосфере (аргон) приводит к образованию сложных эфиров. При увеличении длины углеводородной цепи н-алкилгипобромита наблюдается образование побочных продуктов – соответствующих альдегидов и бромалканов, при этом выходы сложных эфиров снижаются.
2. Установлено, что при взаимодействии н-алкилгипобромитов с альдегидами при 20-25 °С в инертной атмосфере (аргон) селективно образуются сложные эфиры, являющиеся производными альдегидов и алкилгипобромитов. Реакция сопровождается побочным процессом индуцированного расщепления алкилгипобромитов с образованием сложных эфиров с равным числом атомов углерода в кислотной и спиртовой части молекулы.
3. Методом конкурирующих реакций определена относительная активность алифатических и ароматических альдегидов в реакции с алкилгипобромитами. При проведении реакции в бензоле при 20-25 °С установлен следующий ряд активности альдегидов $RCHO$: $C_4H_9 > p-CH_3OC_6H_4 > p-C_2H_5OC_6H_4 > C_6H_5 > p-ClC_6H_4 > p-BrC_6H_4$.
4. Полученная зависимость относительной активности бензальдегидов в реакции с бутилгипобромитом от природы заместителя хорошо коррелирует со значениями σ -констант заместителей и описывается уравнением Гаммета с константой реакционной серии $\rho_{Br} = -1,4$.
5. Установлено, что н-алкилгипогалогениты инициируют гомолитические превращения н-алкилнитритов. В результате взаимодействия н-алкилгипогалогенитов с н-алкилнитритами в инертной атмосфере (аргон), при 20-25 °С, в бензоле образуются сложные эфиры, являющиеся производными ал-

килгипогалогенитов и/или алкилнитритов, а также соответствующие спирты и альдегиды.

6. Гомолитическое расщепление гипогалогенитов бензиловых спиртов в инертной атмосфере (аргон), при 20-25 °С, в бензоле приводит к образованию соответствующих альдегидов, бензилгалогенидов и сложных эфиров. Установлено, что природа заместителя в ароматическом кольце незначительно влияет на выходы конечных продуктов.
7. Гомолитическое расщепление гипогалогенитов вторичных спиртов в бензоле, при 20-25 °С, в инертной атмосфере (аргон) протекает с образованием соответствующих кетонов.
8. Гомолитическое расщепление гипохлоритов 1,4-бутандиола и 2,5-гександиола в бензоле, при 20-25 °С, в инертной атмосфере (аргон) приводит к образованию 4-бутанолида и 2,5-гександиона и соответствующих диолов.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в следующих статьях и тезисах докладов:

1. Д.В. Селезнев, Л.Н. Зорина, В.Н. Трифонова, В.В. Зорин, Д.Л. Рахманкулов. Гомолитическое расщепление гипохлоритов бензиловых спиртов. // Башкир. хим. журн. – Уфа, – 2001. – Т.8. – вып. 5. с.36-37.
2. Д.В. Селезнев, Л.Н. Зорина, В.Н. Трифонова, В.В. Зорин, Д.Л. Рахманкулов. Окислительная гетероциклизация 1,4-бутандиола в 4-бутанолид. // ЖорХ. – 2002. – Т. 38. – вып. 7. с. 1107-1108.
3. Д.В. Селезнев, Л.Н. Зорина, В.Н. Трифонова, В.В. Зорин, Д.Л. Рахманкулов. Реакции алкилгипохлоритов с алкилнитритами. // Башкир. хим. журн. – Уфа, – 2001. – Т.8. – вып. 5. с.38-39.
4. Д.В. Селезнев, Л.Н. Зорина, В.Н. Трифонова, В.В. Зорин, Д.Л. Рахманкулов. Превращение н-бутилнитрита под действием н-бутилгипохлорита. // XIV Международная научно-техническая конференция “Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии”. Тез. докл. – Уфа. – 6-8 июня 2001 г. с. 22.

5. Д.В. Селезнев, Л.Н. Зорина, А.В. Зорин, Д.Л. Рахманкулов. Взаимодействие алкилгипохлоритов с алкилнитритами. // V молодежная научная школа-конференция по органической химии. Тез. докл. – Екатеринбург. – УрГХ. – 2002. с. 391.
6. Д.В. Селезнев, Л.Н. Зорина, В.Н. Трифонова, В.В. Зорин, Д.Л. Рахманкулов. Реакции н-бутилгипобромита с этиловым спиртом. // XIV Международная научно-техническая конференция “Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии”. Тез. докл. – Уфа. – 6-8 июня 2001 г. с. 16.
7. Р.Р. Чанышев, Д.В. Селезнев, В.В. Зорин, В.Н. Трифонова, Р.Р. Бикбулатов, Л.Н. Зорина, В.Г. Сафарова. Реакционная способность альдегидов в реакциях с алкилгипохлоритами // Конференция молодых ученых и студентов УГНТУ. Тез. докл. – Уфа. – 1999. с. 29.
8. Д.В. Селезнев, Л.Н. Зорина, В.Н. Трифонова, В.В. Зорин, Д.Л. Рахманкулов. Реакции гомолитического расщепления гипохлоритов 1,4-бутандиола и 2,5-гександиола. // XV Международная научно-техническая конференция “Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии” Реактив - 2002. Тез. докл. – Уфа. – 2002 г. с. 44.