

# АРОМАТИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СТРОЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

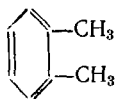
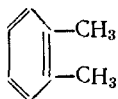
Л. С. Эфрос

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	162
Нарушение выравненности связей . . . . .	163
Эффект Миллса — Никсона . . . . .	170
Длина углерод-углеродной связи . . . . .	173
Порядок ароматической связи и ее реакционная способность . . . . .	174
О влиянии смежного кольца на бензольное в конденсированных системах . . . . .	177

## ВВЕДЕНИЕ

Предложенная Кекуле<sup>1,2</sup> формула бензола с чередующимися двойными и простыми связями объясняла многие, но не все его свойства. Согласно этой формуле, например, оставалась непонятной специфическая реакционная способность бензола и существование одного, а не двух *o*-изомеров<sup>3,4</sup>:



Поэтому в дальнейшем Кекуле высказал предположение<sup>5</sup>, что двойные связи в бензольном кольце не фиксированы, а подвижны, т. е. быстро осциллируют, перемещаясь по кольцу.

Концепция осцилляции двойных связей, как важного отличительного признака ароматических соединений получила признание быстро и надолго. Последующими работами она была развита в стройную систему взглядов<sup>6</sup>. Эта концепция объясняла, в частности, идентичность обоих *o*-положений в монозамещенных бензолах. Однако в полизамещенных бензолах и особенно в ди- и полициклических ароматических соединениях *o*-положения не эквивалентны, причем одно более активно, чем другое. Это привело к предположению, что в указанных соединениях возможные осцилляционные формы обладают различной устойчивостью и благодаря этому, находясь в динамическом равновесии, в неодинаковой степени проявляются в реакциях<sup>7</sup>, и что двойные связи таких соединений частично или даже полностью фиксированы<sup>8-11</sup>.

Успехи последних лет в изучении тонкой структуры ароматических соединений позволяют сделать вывод, что осцилляции связей в ароматических молекулах, так же как и фиксации связей, быть не может.

Многочисленными методами установлено, что молекула бензола имеет строение правильного шестиугольника, в котором 6  $\pi$ -электронов его углеродных атомов взаимодействуют не попарно, а в единой шестиелектронной системе. Благодаря этому все С—С-связи бензола совершенно одинаковы и по значению электронной плотности отличаются как от простых, так и от двойных связей. С этой точки зрения теория парциальных валентностей Тиле<sup>12</sup> лучше, чем осцилляционная концепция Кекуле отражает действительное строение ароматических веществ. Вместе с тем, многочисленные экспериментальные фак-

ты свидетельствуют о том, что в ароматических соединениях, исключая бензол, С—С-связи не одинаковы,—некоторые из них обладают большей электронной плотностью, более «двоесвязаны», чем другие.

Поэтому сравнивая полную выравненность С—С-связей, присущую молекуле бензола, с состоянием этих связей в его производных, ди- и полициклических ароматических соединениях, можно говорить о влиянии замещающих групп или смежного кольца, вызывающем то или иное нарушение выравненности связей.

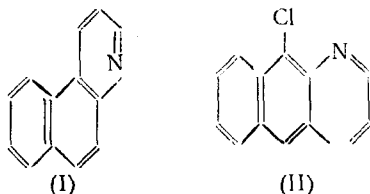
#### НАРУШЕНИЕ ВЫРАВНЕННОСТИ СВЯЗЕЙ

Впервые неравноценность связей в ароматических соединениях была изучена на примере нафталина. По аналогии с кекулевской динамической структурой бензола, молекула нафталина может быть представлена осцилляционными формулами<sup>13, 14</sup>, на основании которых следовало бы предположить, что связи в нафталине должны быть равноценны



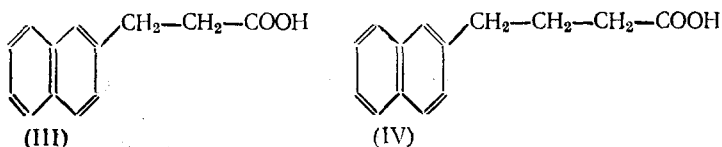
Между тем, многочисленные наблюдения свидетельствуют о большом различии в свойствах связей 1-2 и 2-3. Ниже, для удобства изложения, мы систематизировали эти наблюдения по типам изученных реакций.

*Реакции циклизации и реакции, идущие через промежуточное образование циклов.* Еще в 1893 г. Марквальд<sup>15-17</sup> отметил значительную активность одного из двух *o*-положений  $\beta$ -нафтола и  $\beta$ -нафтиламина. Так, при проведении реакции Скраупа с  $\beta$ -нафтиламином получается только бензхиолин ангулярного строения (I). В ряде случаев (I) образуется с вытеснением заместителя, находящегося (в молекуле 2-нафтиламина) в положении 1. Причину этого явления Марквальд видел в том, что образование нового кольца проходит по двойной связи и что, следовательно, в нафталине связь 1-2 — двойная, а 2-3 — простая и это расположение связей фиксировано. Здесь необходимо отметить, что как было показано в дальнейшем<sup>18, 19, 20</sup>, указанное течение реакции Скраупа с образованием бензхиолина (I) не является единственно возможным. Из некоторых производных  $\beta$ -нафтиламина могут получаться с умеренным выходом и линейно-построенные продукты, например, (II):



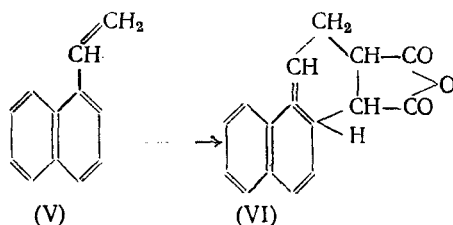
При реакции Скраупа наблюдается известная аналогия в поведении производных нафталина и его гетероциклических аналогов, например производных хинолина и других<sup>21</sup>.

При циклизации  $\beta$ -2-нафтилпропионовой (III) и  $\gamma$ -2-нафтилмасляной (IV) кислот<sup>22-25</sup>:

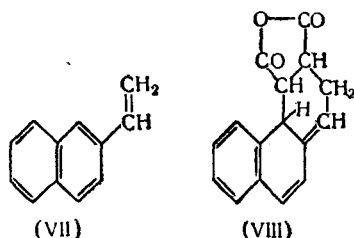


образуются исключительно продукты ангулярного строения, хотя и здесь, в том случае, если положение 1 занято, циклизация может идти и в положение 3<sup>26</sup>.

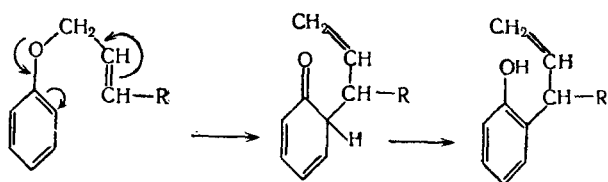
Особым образом ведут себя производные нафталина и в реакциях диенового синтеза<sup>27-30</sup>. Так, 1-винилнафталин (V) обнаруживает диеновые свойства, давая с малеиновым ангидридом соответствующий аддукт (VI):



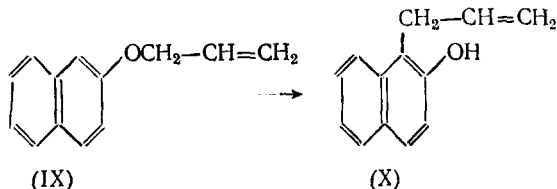
Таким образом, 1-2 связь в молекуле нафталина ведет себя в этой реакции как двойная<sup>31-33</sup>. В случае 2-винилнафталина (VII), реакция могла бы идти за счет положения 1 или 3. Было показано, что продукт реакции образуется исключительно за счет положения 1<sup>34</sup> (VIII):



Для изучения неравноценности связей была использована и перегруппировка Клайзена<sup>35, 36</sup>, при которой аллиловые эфиры фенолов и енолов превращаются в соответствующие С-аллильные производные. Реакция, по-видимому, идет через промежуточное образование кольчатых продуктов и диенов, при этом происходит изомеризация аллильного радикала<sup>37-38</sup>



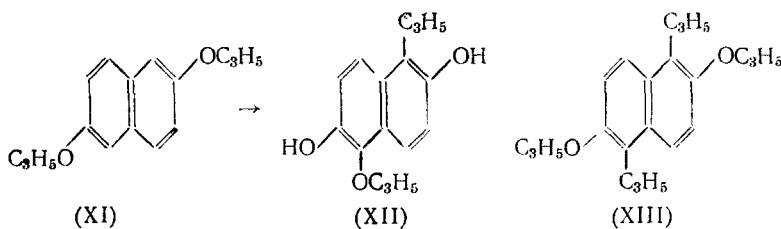
Согласно этому механизму две двойные связи участвуют в реакции и на этом основании предполагают, что процесс осуществляется при фиксации связей ароматического ядра. Перегруппировка 2-аллилокси-нафталина (IX) идет исключительно в положение 1, с образованием (X):



В то же время 1-аллилокси-нафталин гладко переходит в 2-аллил-1-нафтол; это показывает, что направленность перегруппировки (IX) → (X) не может быть объяснена повышенной реакционной способностью α-по-

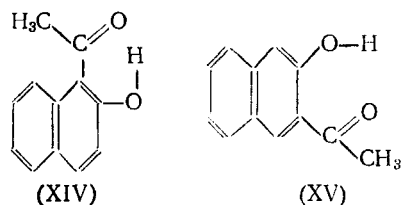
ложения нафталина. Если в положении 1,2-аллилоксинафталина (IX) имеется заместитель, то перегруппировка Клайзена не идет, хотя положение 3 свободно<sup>35</sup>. На этом основании можно прийти к выводу, что 2-3-связь нафталина, в отличие от связи 1-2, не может функционировать как двойная.

Известно также, что в то время как 2,6-диаллилоксинафталин (XI) гладко перегруппировывается в 1,5-диаллил-2,6-диоксинафталин (XII), 1,5-диаллил-2,6-диаллилоксинафталин (XIII) не способен к перегруппировке. Этот факт может служить подтверждением тому, что нарушение выравниности связей в нафталине имеет симметричный характер. Производные нафталина не вступают в реакции, которые требуют наличия двойных связей в положениях 2—3 и 6—7<sup>9</sup>:



Дальнейшие исследования перегруппировки Клайзена, указывающие на неравноценность связей были проведены с производными антрацена<sup>40</sup>, фенантрена<sup>41</sup> и некоторыми ароматическими гетероциклическими соединениями<sup>42–45</sup>.

В 1934 г. Бекер<sup>46</sup> отметил, что способность *o*-оксиацетофенона и аналогичных соединений образовывать шестичленные хелатные кольца, содержащие водородную связь, зависит от двойной связи между углеродными атомами, содержащими гидроксил и ацетильную группу. Если исходить из того, что в нафталиновом ядре только связь 1-2 может проявлять себя как двойная, то 1-окси-2-ацетилнафталин и 2-окси-1-ацетилнафталин (XIV) должны быть способны к образованию водородной связи, а 2-окси-3-ацетилнафталин (XV) не должен:



В действительности во всех трех соединениях присутствует водородная связь<sup>47</sup>. Это могло бы означать, что связь 2-3 может функционировать как двойная. Однако, как отмечают авторы, такой вывод не является окончательным, поскольку само замыкание водородной связи может изменить нормальное состояние связей в молекуле<sup>48–51</sup>.

Следует отметить, что инфракрасные спектры нитронафтиламинов показывают, что изомеры 1,2 и 2,1 имеют прочную водородную связь, тогда как в изомере 2,3 она не обнаруживается<sup>52</sup>.

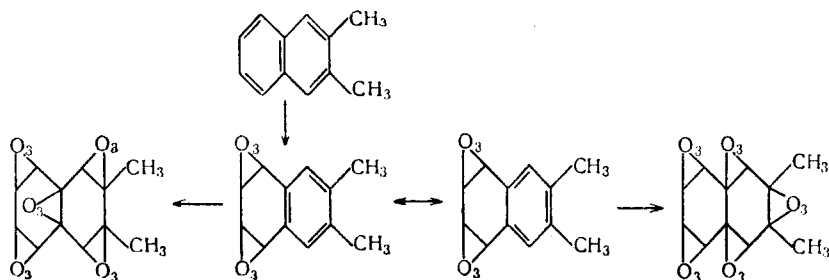
**Реагенты на двойную связь.** Интересные и убедительные результаты были получены при изучении строения ароматических соединений путем действия на них реагентов, способных присоединяться к двойным связям: озона, тетраоксида осмия и алифатических диазосоединений<sup>53</sup>. При реакции соединений, содержащих двойные связи, с озоном, как известно, получаются озониды<sup>54</sup>, строение которых до конца не выяснено<sup>55</sup>.

С бензолом озон образует триозонид<sup>56, 57</sup>. Левин и Кол изучали озонирование *o*-ксилола и получили смесь продуктов<sup>58</sup>.

Позднее Хайман и Вибо количественно определили состав этой смеси, содержащей глиоксаль, метилглиоксаль и диацетил и пришли к выводу, что он строго соответствует равновесной смеси двух изомерных *o*-ксилолов с фиксированными связями <sup>59, 60</sup>. Так как таких изомеров фактически не существует, приведенные результаты, очевидно, свидетельствуют о равноценности всех связей в *o*-ксилоле. Таким образом, хотя присутствие метильных групп и ускоряет реакцию озонирования производных бензола <sup>61</sup>, оно не оказывает заметного влияния на сравнительную реакционную способность отдельных его связей.

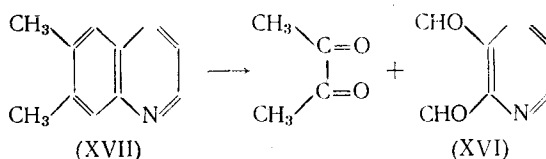
При озонировании 2,3-диметилпиридина и 2,3,4-триметилпиридина <sup>62</sup> получается смесь глиоксаля, метилглиоксаля, диацетила, муравьиной и щавелевой кислоты и аммиака. Это также объяснялось тем, что пиридин вступает в реакцию с озоном в двух структурах Кекуле. В современном аспекте это может трактоваться как доказательство выравнивания двойных и простых связей пиридина.

Метод озонирования был использован и для изучения строения нафталина. В 1904 г. Гарриес и Вейс проводя эту реакцию получили фталевый диальдегид <sup>63</sup>. Значительно позднее, в 1946 г. Вибо и Дийк изучали озонирование 2,3- и 1,4-диметилнафталина <sup>10</sup>. Из 2,3-диметилнафталина был получен глиоксаль, диацетил и, что особенно важно, метилглиоксаль. Отношение метилглиоксаля к диацетилу 1 : 10. Этот результат вначале трактовался как доказательство того, что связь 2-3-нафталина все же способна участвовать в реакции как двойная. Затем, по-видимому, более правильное объяснение этому наблюдению дал Койман <sup>64</sup>, считающий, что и здесь реакция затрагивает связи 1-2 и 3-4, а не 2-3. Образование же метилглиоксаля идет во второй фазе реакции, в результате ее протекания через промежуточный продукт, в котором уже нет характерного для нафталина нарушения выравнивания связей:



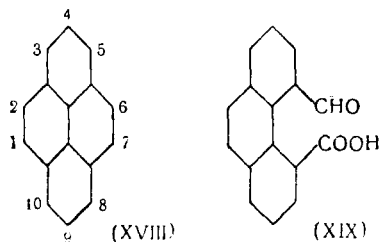
Образование метилглиоксаля из 1,4-диметилнафталина может быть объяснено таким же образом.

При реакции хинолина с озоном <sup>65</sup> за счет связей бензольного ядра образуется диозонид, который лишь с трудом реагирует далее с озоном. При разложении диозонида получается глиоксаль и пиридин-2,3-диальдегид (XVI). Продуктами озонирования 6,7-диметилхинолина (XVII) являются диацетил и пиридин-2,3-диальдегид, метилглиоксаль и пиридон не обнаруживаются:

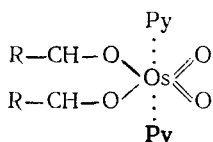


При озонировании 5,8- и 2,3-диметилхинолинов реакция также направляется по связям 5-6 и 7-8, но не по связи 6-7, которая ведет себя как простая связь.

Изучалось также озонирование некоторых многоядерных ароматических соединений. Антрацен при озонировании образует только антрахинон<sup>66</sup>. Пирен (XVIII) последовательно присоединяет озон по связям 1-2 и 6-7<sup>67, 68</sup>. При разложении озонидов были получены 4-формил-фенантрен-5-карбоновая кислота (XIX)<sup>69, 70</sup> и соответствующее производное дифенила. Здесь уместно отметить, что электронофильные реагенты, в отличие от озона, в первую очередь атакуют в пирене обладающие большой ненасыщенностью<sup>67</sup> положения 3, 5, 8 и 10:



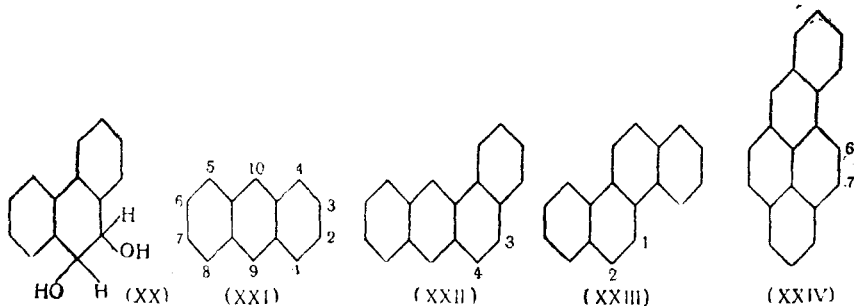
По сравнению с озоном тетраоксид осмия является значительно более мягко действующим реагентом. При его взаимодействии в пиридиновом растворе с соединениями, содержащими двойную связь, обычно выделяются с теоретическим выходом кристаллические продукты, имеющие следующее строение:



При осторожном гидролизе из них получают диолы, часто являющиеся целевыми продуктами<sup>71, 72</sup>.

С ароматическими соединениями тетраоксид осмия реагирует очень медленно и присоединяется только к самым активным связям<sup>73</sup>. Так, с бензолом реакция может проходить только в очень жестких условиях<sup>74</sup>, обычно же она не идет.

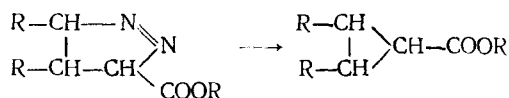
Фенантрен реагирует с тетраоксидом осмия по связи 9-10 и после расщепления комплекса получается *цис*-9,10-диокси-9,10-дигидрофенантрен (XX)<sup>71</sup>. Антрацен (XXI) реагирует по связям 1-2 и 3-4, давая продукт присоединения двух молекул OsO<sub>4</sub><sup>75</sup>. 1,2-бензантрацен (XXII) присоединяет тетраоксид осмия по связи 3-4<sup>73, 76</sup>, хризен (XXIII) и пирен (XVIII) по связям 1-2, а 3-4-бензпирен (XXIV) по связи 6-7<sup>73</sup>:



В многоядерных ароматических соединениях связи обладают различной активностью по отношению к OsO<sub>4</sub>. Количественные исследования показывают, например, что тетраоксид осмия присоединяется к 1, 2-бензантрацену (XXII) в 10 раз быстрее, чем к фенантрону<sup>77</sup>. Присутствие в молекуле 1, 2-бензантрацена заместителя 1 рода (метильная

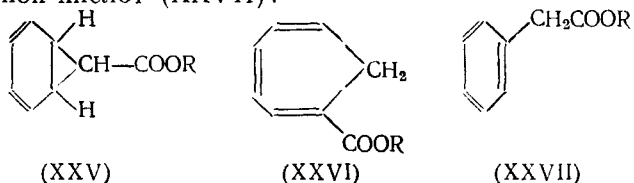
группа) — ускоряет, а заместителя 2 рода (CN-группа) — замедляет присоединение  $\text{OsO}_4$  <sup>78, 79</sup>.

Для выяснения природы ароматической связи было изучено действие алифатических диазосоединений — диазоуксусного эфира и диазометана на различные соединения. К двойной связи диазосоединения присоединяются, образуя пиразолины, которые далее, при небольшом нагревании, отщепляют азот, превращаясь в производные циклопропана <sup>80–82</sup>.



С ароматическими соединениями диазоуксусный эфир и диазометан реагирует с трудом, и азот отщепляется еще до присоединения. Было высказано предположение, что атакующим агентом в этой реакции, по-видимому, является радикал  $\text{CH}_2$  <sup>83</sup>. Реакцию удастся провести и без нагревания при активации ультрафиолетовыми лучами <sup>84</sup>.

Взаимодействие диазоуксусного эфира с производными бензола изучал Бухнер <sup>85–89</sup>, установивший, что первичным продуктом этой реакции является эфир норкарадиенкарбоновой кислоты (XXV), могущий далее перегруппировываться в эфиры циклогептатриенкарбоновой (XXVI) и фенилуксусной кислот (XXVII):



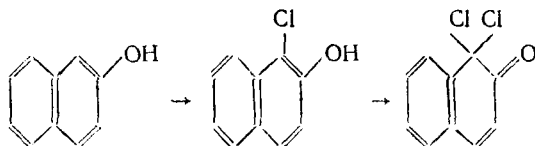
При реакции с метильными производными может получаться и фенилпропионовая кислота. Так же идет и взаимодействие с диазометаном. При этом замещенные бензола всегда присоединяют диазометан по связи, углеродные атомы которой не содержат заместителей <sup>90</sup>.

Нафталин присоединяет диазоуксусный эфир по связи 1-2 <sup>91</sup>, фенантрен по связи 9-10 <sup>92, 93</sup>, антрацен — по связи 1-2 <sup>94</sup>, бензантрацен (XXII) — по связи 3-4, а пирен (XVIII) — по связи 1-2 <sup>95</sup>, причем получают продукты неспособные к перегруппировке.

Считают, что циклопропановое кольцо находится в сопряжении с двойными связями, вследствие этого в получающихся продуктах присоединения нет изолированных двойных связей <sup>96</sup>. По-видимому, этим и объясняется, что реакции с диазосоединениями заканчиваются на стадии получения указанных продуктов.

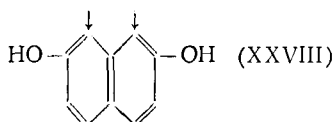
*Реакции замещения и передача эффекта сопряжения.* Известно, что чем ненасыщеннее ароматическая связь, тем полнее через нее передается эффект сопряжения. Поэтому, изучая направление реакций замещения ароматических соединений и легкость их течения можно судить о том, нарушена ли в соединении выравненность связей и в какой степени.

Марквальд, а затем Фриз и Физер обнаружили большое сходство в течении реакции галоидирования и сочетания некоторых фенолов и алифатических енолов. Например, при галоидировании 2-нафтола первый атом галоида вступает в положение 1 <sup>97</sup>, а затем образуется кето-гало-генид <sup>98–101</sup>.

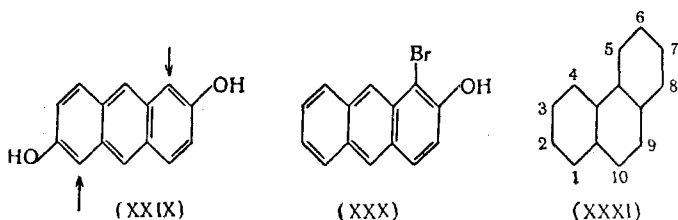


В положение 3 атом галоида не вступает.

Далее, 2-нафтол и его производные вступают в реакцию азосочетания исключительно в положение 1. Если в этом положении находится хлор, бром, карбоксил, альдегидная группа, карбинольный остаток, сульфогруппа и некоторые другие <sup>102</sup>, то реакция сочетания идет с вытеснением этих замещающих групп. Однако 1-алкил-2-нафтол в реакцию не вступает. На основании этих данных представляется, что в нафталине эффект сопряжения гидроксильной группы хорошо передается в положение 1, но не в положение 3, так как связь 2-3 близка к ординарной. Руггли показал <sup>103</sup>, что 2,7-диоксинафталин (XXVIII) сочетается с диазосоединениями в положения 1 и 8, что свидетельствует о симметричном нарушении выраженности связей в обоих ядрах нафталина. Если положения 1 и 8 в этом соединении блокировать алкильными группами, то реакция азосочетания не идет даже с очень активными диазосоединениями <sup>104</sup>.

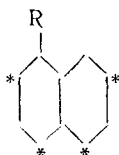


Теми же методами были изучены свойства оксипроизводных антрацена, фснантирена, пирена и других соединений. Например, было установлено, что 2,6-диоксиантрацен (XXIX) бромруется в положения 1 и 5 <sup>105</sup>, 1-бром-2-оксиантрацен (XXX) сочетается в положение 1 с вытеснением атома брома <sup>103</sup>, 1,5-диалкил-2,6-диоксиантрацен не сочетается с диазосоединениями <sup>40</sup>.



Из этих наблюдений следует, что в антрацене связи 1-2 и 3-4, 5-6 и 7-8 по своему характеру близки к двойным, а 2-3 и 6-7 — к простым. Аналогично в фснантирене (XXXI) связи 1-2 и 3-4 близки к двойным, а связь 2-3 — к простой <sup>41</sup>.

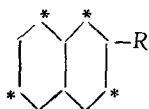
Существуют и другие экспериментальные доказательства того, что заместитель, находящийся в положении 2 нафталина и его аналогов, своим эффектом сопряжения влияет на положение 1 и не влияет или почти не влияет на положение 3. Замещение в нафталиновом ядре в известной степени подчиняется закономерностям, сформулированным чешскими учеными Весели и Якеш <sup>107</sup>, согласно которым, заместитель, уже находящийся в молекуле нафталина, проявляет свой эффект в хиногеноновом положении, т. е. в положениях, отвечающих возможным нафтохинонам. При этом эффект заместителя наиболее силен в том ядре, где этот заместитель находится. Так, в случае  $\alpha$ -замещенного нафталина, влияние заместителя будет проявляться в положениях, обозначенных звездочками:



Влияние будет передаваться более сильно в положения 2 и 4 и слабее — в положения 5 и 7.

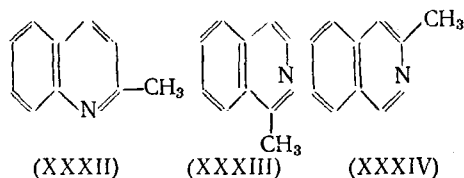


В случае  $\beta$ -замещенного нафталина эффект заместителя также должен передаваться в хиногеновые положения:



Казалось бы, что и в этом случае наиболее сильное влияние заместителя должны испытывать положения 1 и 3 и более слабое 6 и 8. В действительности, однако, для положения 3 эта закономерность нарушается. Так, при сульфировании 2-нафтола наиболее активно (по скорости вступления сульфогруппы) положение 1, затем следуют положения 8 и 6 и лишь затем 3<sup>108</sup>. Известно, что в бензольном ряду нитрогруппа, находящаяся в *o*- или *p*-положении к галоиду, увеличивает подвижность последнего. В нафталиновом ряду в 1,2-, 2-1 и 1,4-бромнитронафталинах атом брома подвижен, в 2,3-бром-нитронафталине атом брома подвижностью не обладает<sup>109</sup>. В этой связи интересно проследить влияние заместителя в *o*-положении на основность аминов. *o*-Нитроанилин значительно менее основен, чем анилин, а 1-нитро-2-нафтиламин, — чем 2-нафтиламин. Что касается 3-нитро-2-нафтиламина, то его основность лишь немного меньше, чем у 2-нафтиламина<sup>110</sup>.

Аналогичные закономерности можно проследить и в гетероциклическом ряду. Согласно правилу Порай-Кошица<sup>111,122</sup>, водородные атомы метильной группы обладают подвижностью в том случае, если метильная группа находится в сопряжении с гетероатомом. Так, в 2-метилхинолине (XXXII) водородные атомы  $\text{CH}_3$ -группы подвижны<sup>113</sup>. Они подвижны также и в 1-метилизохинолине (XXXIII)<sup>114</sup>, но не в 3-метилизохинолине (XXXIV):

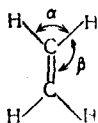


Это свидетельствует о том, что в последнем нет сопряжения между гетероатомом и метильной группой. Таким образом, в изохинолине связь 2-3 близка по своему характеру к простой, а связь 1-2 — к двойной.

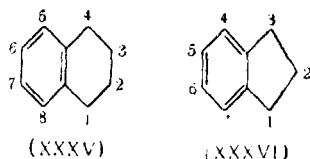
Все приведенные в настоящем разделе экспериментальные данные убедительно свидетельствуют, что в ароматических системах с конденсированными ядрами углерод-углеродные связи не одинаковы. Одни из них по своим свойствам близки к алифатическим двойным связям, другие, наоборот, напоминают простые связи. В такого рода системах отчетливо заметно явление, которое можно характеризовать как *нарушение выравнинности связей*. Причины его будут разобраны ниже.

#### ЭФФЕКТ МИЛЛСА — НИКСОНА

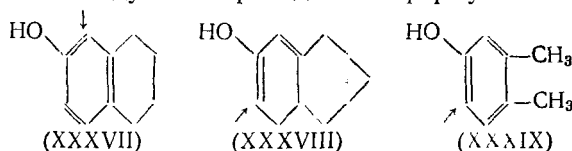
В 1930 г. Миллс и Никсон<sup>115</sup> опубликовали исследование, привлекавшее на длительное время пристальное внимание химиков и вызвавшее большую дискуссию, окончившуюся лишь сравнительно недавно<sup>116, 117</sup>. Основой для теоретических построений послужило предположение, что в этилене угол между двумя простыми связями ( $\alpha$ ) должен быть равен  $109,5^\circ$ , а угол между простой и двойной связью ( $\beta$ )  $125,25^\circ$ :



Так как в правильном шестиугольнике угол равен  $120^\circ$ , а в пятиугольнике —  $108^\circ$ , Миллс и Никсон предположили, что в молекуле тетралина (XXXV) связь, общая для обоих колец, должна быть двойной, а в индане (XXXVI) эта связь должна быть простой:



Иными словами, в тетралине бензольное кольцо должно фиксироваться в виде одной, а в индане в виде другой структуры Кекуле. Действительно, изучая бромирование и азосочетание 6-окситетралина (XXXVII) и 5-оксииндана (XXXVIII) Миллс и Никсон установили, что эти реакции в первом случае идут за счет положения 5, а во втором — за счет положения 6, как и следует из приведенных формул.



Это явление приобрело в литературе название эффекта Миллса — Никсона.

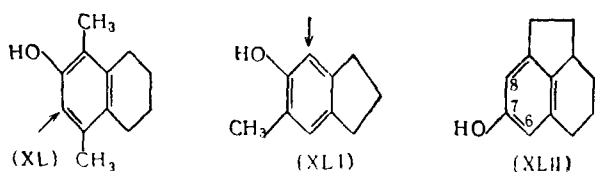
В плане современных представлений о строении молекулы бензола эффект Миллса — Никсона может трактоваться только как более или менее сильное нарушение выравненности связей бензольного кольца, происходящее под влиянием искажения валентных углов. В случае индана это нарушение выравненности связей осуществляется в сторону образования структуры (XXXVI), а в случае тетралина — в сторону структуры (XXXV). Однако и в этом плане существование эффекта Миллса — Никсона вызывало серьезные сомнения.

Так, оставалось неясным, почему 4-окси-*o*-ксилол (XXXIX) сочетается так же как 5-оксииндан<sup>118</sup>, хотя для того, чтобы предполагать нарушение выравненности связей в (XXXIX), казалось, не было оснований. Если положение 5 в 4-окси-*o*-ксилоле занять метильной группой, то получающийся 2,4,5-триметилфенол гладко сочетается в другое, оставшееся свободным *o*-положение<sup>119</sup>. Была определена также сравнительная реакционная способность двух *o*-положений в молекуле 4-окси-*o*-ксилола (XXXIX), путем поочередного замещения одного из них метильными группами. При этом различие в реакционной способности положений 3 и 5 оказалось сравнительно очень небольшим<sup>120</sup>.

Более детальное исследование химических свойств производных индана и тетралина также показало несоответствие с гипотезой Миллса и Никсона.

Так, хотя 6-окситетралин (XXXVII) сочетается и бромруется в положении 5, он нитруется в положение 7<sup>121</sup>. При проведении реакции Скраупа с 6-аминотетралином, замыкание кольца также происходит в положении 7 и образуется продукт линейного строения<sup>122</sup>. Впрочем, 5-амиоиндан при проведении реакции Скраупа замыкает кольцо за счет положения 6<sup>123</sup>.

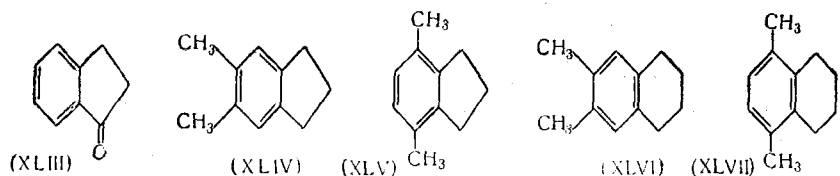
Физер и Лотроп обнаружили, что 6-окси-5,8-диметилтетралин (XL) гладко сочетается с диазосоединениями в положение 7<sup>119, 120</sup>, а 5-окси-6-метилиндан (XLI) в умеренно-щелочной среде — в положение 4<sup>125</sup>, что свидетельствует об отсутствии у этих соединений нарушения выравненности связей, подобного тому, которое наблюдается в молекуле нафталина:



В производных тетрагидроаценафтена (XLII), где два насыщенных 5- и 6-членных кольца должны были бы согласованно и, следовательно, более сильно влиять на состояние связей в бензольном ядре, нафталино-подобной фиксированности также не обнаруживается: 7-окси, 8-окси и 7-окси-6-метил-тетрагидроаценафтен одинаково гладко вступают в реакцию сочетания с диазосоединениями<sup>126</sup>. Отсутствие фиксированности связей было установлено при исследовании клайзеновской перегруппировки 5-аллилокси-6-метилиндана и 5-аллилокси-4,7-диметилиндана. Оба эти соединения перегруппировывались без каких-либо затруднений<sup>125</sup>. При перегруппировке аллилового эфира 6-окситетралина аллильная группа переходит в положение 7, а не в положение 5, как следовало бы по Миллсу и Никсону. Если же положение 7 занято, то аллил переходит в положение 5<sup>127</sup>.

Другие методы исследования также показывают, что в индане и тетралине нет нарушения выравниваемости связей. Так, было обнаружено, что 4- и 6-ацетил-5-оксииндан имеют внутримолекулярную водородную связь<sup>128</sup>. Константы кислотности 4- и 6-нитро-5-оксиинданов и 5-нитро-4-окси-*o*-ксилола почти одинаковы<sup>129</sup>, теплоты гидрирования алкилбензолов и индана также очень близки<sup>130</sup>.

Важные данные были получены при изучении действия на индан и тетралин реагентов на двойную связь. Так, Арнольд<sup>131</sup> установил, что диазоуксусный эфир присоединяется к индану по связи 4-5, а не 5-6, как это следовало бы согласно теории Миллса и Никсона. Действие озона на индан вначале изучали Юнг и Физер<sup>132</sup>. Оказалось, что эта реакция начинается с окисления индана до инданона (XLIII), вследствие чего полученные результаты являются ненадежными. Работа была продолжена затем Ионгом<sup>133</sup>, изучившим озонирование 5,6 и 4,7-диметилинданов (XLIV) и (XLV), а также 6,7- и 5,8-диметилтетралинов (XLVI) и (XLVII) и количественно определившим соотношения образующихся при этом глиоксаля, метилглиоксаля и диацетила.

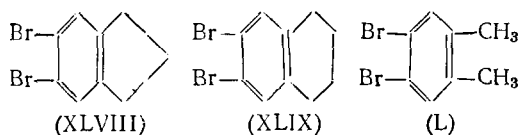


При справедливости гипотезы Миллса — Никсона из 1 моля соединения (XLIV) должно получаться 2 моля метилглиоксаля, а при отсутствии нарушения выравниваемости связей — метилглиоксаль и диацетил в отношении 2:1. Фактически получается соотношение продуктов 6:17, что при условном пересчете показывает содержание молекул с Миллс — Никсоновской фиксацией связей всего в 15%. Аналогичная работа с 4,7-диметилинданом (XLV) приводит к выводу, что здесь таких молекул 24%. Пользуясь тем же условным методом расчета можно заключить на основании результатов этих опытов, что в среднем на 1 молекулу индана с расположением связей, указанным в (XLIV), приходится 4 молекулы с другим расположением связей. Этот результат прямо противоречит тому, что должно было бы наблюдаться в соответствии с гипотезой Миллса — Никсона. Вместе с тем, эти данные хорошо согласуются с результатами теоретических расчетов молекулы индана, выполненных

в 1949 г. Лонге-Хиггинсом и Коулсоном<sup>134, 135</sup>. Эти расчеты показывают, что бензольное кольцо индана незначительно искажено в сторону, противоположную постулированной Миллсом и Никсоном: длина смежной связи  $C_8 - C_9$  по сравнению с бензольной сокращена на 0,022 Å, а связь  $C_5 - C_6$  длиннее на 0,011 Å.

Что касается производных тетралина (XLVI) и (XLVII), то при их озонировании получают смеси продуктов, свидетельствующие об отсутствии какого-либо нарушения выравнинности связей в их бензольных ядрах. Эти результаты также согласуются с теоретическим расчетом молекулы тетралина, выполненным Йонгом<sup>133</sup>, при допущении, что в ациклическом шестичленном кольце этого соединения атомы  $C_2$  и  $C_3$  находятся в *транс*-положении по отношению к плоскости бензольного кольца. Проводилось также изучение эффекта Миллса — Никсона в бензольном<sup>136</sup> и пиридиновом<sup>137</sup> рядах при помощи ультрафиолетовых и инфракрасных спектров. Результаты работ показывают отсутствие нарушения выравнинности связей в обоих случаях. То же можно сказать и на основании сравнения окислительно-восстановительных потенциалов хинонов индана и тетралина<sup>138</sup>. Таким образом, все имеющиеся в настоящее время экспериментальные и теоретические данные опровергают существование эффекта Миллса — Никсона.

Как уже указывалось, основой для построения гипотезы Миллса и Никсона послужило предположение, что в молекуле этилена углы между простыми связями меньше, чем углы, образованные простой и двойной связью. Собранные в настоящее время данные<sup>139–142</sup> показывают, что фактически это не соответствует действительности — в этилене все углы очень близки к 120°. Поэтому «связывание» метильных групп *о*-ксилола при помощи одной или двух метиленовых групп (образование пяти- или шестичленного кольца) хотя и может несколько исказить направление связей, исходящих из бензольного ядра (особенно в случае индана), однако это искажение не сказывается на состоянии связей в бензольном кольце в плане концепции Миллса — Никсона. Обсуждение этого вопроса в связи с измерением дипольных моментов 4,5-диброминдана (XLVIII),  $\mu = 1,78 D$ ; 5,6-дибромтетралина (XLIX),  $\mu = 2,11 D$  и 4,5-дибром-*о*-ксилола (L),  $\mu = 2,13 D$  (см. <sup>143–176</sup>).



Искажение валентных углов уменьшает влияние метиленовых групп как заместителей первого рода на бензольное кольцо, и поэтому в случае индана оно заметно меньше, чем в случае тетралина. В своих работах Арнольд с сотрудниками<sup>147–151</sup> показали это различными экспериментальными методами. Возможно, что именно это искажение и является действительной причиной различного поведения при реакции сочетания с диазосоединениями 5-оксииндана (XXXVIII) и 6-окситетралина (XXXVII)<sup>133, 152–155</sup>.

#### ДЛИНА УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОЙ СВЯЗИ

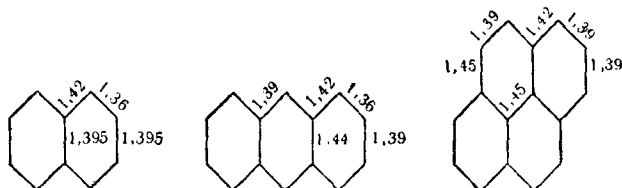
Приведенные выше химические и физико-химические данные о различии в свойствах углерод-углеродных связей в ароматических молекулах с конденсированными ядрами за последнее десятилетие получили серьезное подтверждение при непосредственном определении длин  $C - C$  связей таких веществ.

Существует несколько методов экспериментального определения межатомных расстояний, среди которых для органических молекул важнейшими являются методы, основанные на дифракции рентгеновских

лучей кристаллами или дифракции электронов газами. Наилучшие результаты дает Фурье-анализ рентгенограмм, который раньше, из-за трудоемкости вычислений, применяли сравнительно редко, а теперь, с развитием вычислительной техники, используют значительно шире.

Как известно, длина простой С—С-связи равна 1,54 Å, двойной связи в этилене 1,34 Å, тройной связи в ацетилене 1,2 Å. С—С-связи бензола по длине занимают промежуточное положение между простой и двойной связью, все одинаковы и равны 1,39 Å. Однако в молекулах полициклических ароматических углеводородов и гетероциклов ароматического характера длины связей не одинаковы <sup>156</sup>. Для иллюстрации приводятся эксперименталь-

но найденные межатомные расстояния для молекулы нафталина <sup>157</sup>, антрацена <sup>158</sup> и пирена <sup>160</sup>:



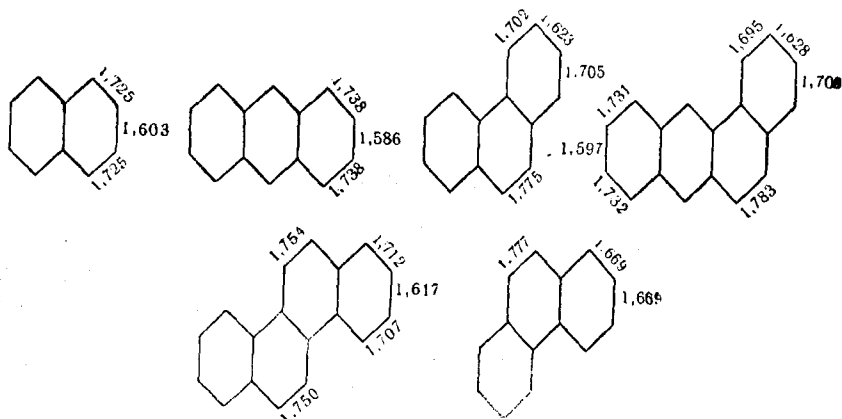
Аналогичные результаты получены

при определении межатомных расстояний коронена <sup>161</sup>, овалена <sup>162</sup>, 1,12-бензперилена <sup>164</sup>, 1, 2, 5, 6-дибензантрацена <sup>165</sup>, трифенилена <sup>166</sup> и ряда других соединений.

Эти результаты показывают, что в многоядерных ароматических углеводородах, как и в бензоле, нет простых и двойных связей. Все связи по межатомным расстояниям имеют характер промежуточный между простыми и двойными. Однако одни из них, именно те, которые в прежней трактовке считались фиксированными двойными, несколько короче и поэтому ближе к двойным, другие же, считавшиеся фиксированными простыми, несколько длиннее и, очевидно, по своему характеру ближе к ординарным связям.

#### ПОРЯДОК АРОМАТИЧЕСКОЙ СВЯЗИ И ЕЕ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Промежуточный, нецелочисленный характер ароматической связи может быть установлен путем квантово-механического расчета органических молекул. При расчете по методу молекулярных орбит принимается, что в этане порядок С—С-связей равен 1, в этилене 2, в ацетилене 3 <sup>142</sup>, <sup>167</sup>, <sup>168</sup>. При этом С—С-связи в ароматических системах характеризуются дробными порядками. Так, порядок всех С—С-связей бензола вычисляется равным 1,667, графита — 1,530. Некоторые результаты расчета порядка С—С-связей в ароматических углеводородах с конденсированными ядрами, выполненные по методу молекулярных орбит, показаны в приведенных ниже рисунках <sup>169–171</sup>.



Аналогичные результаты были получены и при расчете порядков С—С-связей антрацена, дибензпирена<sup>172</sup>, тетрабензнафталина, тетрабензантрацена<sup>173</sup>, дибензфенантрена<sup>174</sup>, коронена, овалена, циркуматрацена<sup>175</sup> и ряда других углеводородов, а также гетероциклических соединений<sup>176</sup>.

Не стремясь в этой статье дать сводку работ по квантово-механическому расчету органических молекул, укажем только, что, по-видимому, вполне удовлетворительные результаты дает основанный на рассмотрении чисто геометрических свойств молекул метод таблиц, позволяющий без сложных вычислений находить порядок С—С-связей в ароматических молекулах<sup>177–179</sup>.

Применение метода линейной комбинации атомных орбит с самосогласованием к расчету молекулы нафталина дает порядки связей, заметно отличающиеся по величине от приведенных выше<sup>180</sup>. Этот метод, как правило, завышает наибольшие и занижает наименьшие порядки связей<sup>179</sup>.

Заслуживают внимания работы Быкова, предложившего для характеристики химических связей пользоваться не условными порядками связей, а величиной их электронной плотности. Автор дал полуэмпирические формулы, позволяющие легко вычислять последнюю из межатомных расстояний<sup>181–183</sup>. Естественно, что электронная плотность связи и ее порядок должны находиться между собой в простой зависимости.

Таким образом, все результаты показывают, что различные С—С-связи в ароматических соединениях отличаются друг от друга, имеют различный порядок, различную электронную плотность. Важно отметить, что связи, имеющие более высокий порядок, являются одновременно и самыми активными в химическом отношении. Эти связи легче, чем остальные присоединяют озон, тетраоксид осмия, диазоуксусный эфир. Именно они в старых работах принимались за фиксированные двойные, так как во многих реакциях такие связи с повышенным порядком ведут себя подобно настоящим двойным связям. Чем выше порядок связи, тем она более реакционноспособна, и тем более напоминает двойную. В качестве примера можно привести уже упоминавшуюся реакцию тетраоксида осмия с фенантроном и 1,2-бензантраценом, которая с первым идет в 10 раз медленнее, чем со вторым. Соответственно порядок связи 9-10 в фенантроне — 1,775, а связи 3-4 в бензантраcene — 1,783.

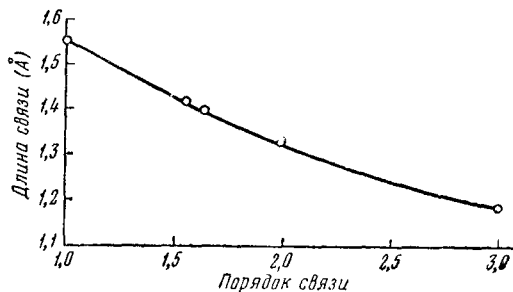


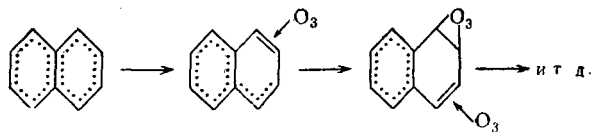
Рис. 1

1-Нитро-2-нафтиламин гораздо менее основен, чем 3-нитро-2-нафтиламин потому, что эффект сопряжения нитрогруппы значительно полнее передается через связь 1-2, имеющую порядок 1,725, чем через связь 2-3, порядок которой — 1,603. По этой же причине клайзеновская перегруппировка аллилового эфира 2-нафтола и реакция азосочетания 2-нафтола проходит в положение 1, а не в положение 3 и т. д.

Чтобы показать физическую реальность величин порядков связей, следует отметить, что последние связаны с межатомными расстояниями плавной зависимостью<sup>169, 184</sup>, представленной на рис. 1<sup>184</sup>. Переход от порядков связей к длинам связей легко осуществляется также по соотношению Диса<sup>185, 186</sup>.

Зависимость между порядком связи и ее реакционной способностью имеет наибольшее значение для химии и поэтому должна быть рассмотрена более полно. По-видимому, началом процесса присоединения ре-

агентов к ароматической связи является превращение последней в настоящую двойную связь<sup>187</sup>. Это значит, что из общей  $\pi$ -электронной системы ароматического соединения должны быть выключены, локализованы два  $\pi$ -электрона, а оставшаяся часть должна перегруппироваться, образуя систему с минимумом энергии. Например, присоединение озона к нафталину можно иллюстрировать схемой:



Энергия, необходимая для достижения такой локализации, называемая энергией локализации связи, может быть легко рассчитана методами квантовой механики. Так, методом молекулярных орбит рассчита-

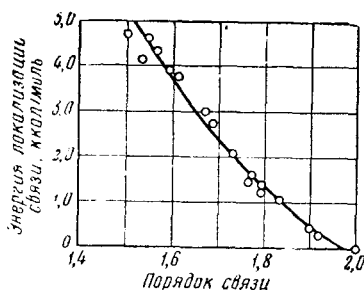


Рис. 2

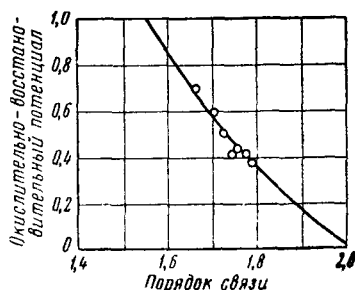


Рис. 3

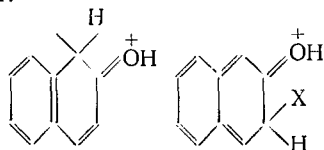
на<sup>188</sup> энергия локализации связи в бензоле — 30 ккал, в нафталине — для связи 1-2 — 22 ккал, для связи 2-3 — 37 ккал. Значительно меньшая энергия локализации связи 1-2 объясняет почему нафталин реагирует именно по этой связи. Еще меньше энергия локализации связи 9-10 в молекуле фенантрена, составляющая всего 16 ккал и т. д. Нет сомнения, что величина энергии локализации связи является одним из важнейших факторов, определяющих реакционную способность ароматической связи. При изучении реакции озонирования, например, установлено, что если разницу в энергиях локализации двух связей принять эквивалентной разнице в энергиях активации, вычисленная разница в скоростях реакции хорошо совпадает с найденной. Вместе с тем, как показал Браун<sup>188</sup>, энергия локализации связи очень четко связана с порядком связи (см. рис. 2<sup>188</sup>). Зависимость между энергией и длиной связи обоснована также в работе Полинга<sup>189</sup>.

Порядок и энергия локализации связи тесно связаны также с окислительно-восстановительным потенциалом соответствующего *о*-хинона. Впервые этот факт отметил еще в 1940 г. Клар<sup>190</sup>, указавший, что чем активнее углеродород, тем более реакционноспособным является получающийся из него хинон. В дальнейшем этот вопрос обсуждался в ряде работ<sup>191–193</sup>. Графически зависимость между порядком связи и окислительно-восстановительным потенциалом соответствующего *о*-хинона показана на рис. 3<sup>78</sup>.

Эта зависимость позволяет, определив окислительно-восстановительный потенциал *о*-хинона, найти порядок С—С-связи соответствующего соединения. С другой стороны, она объясняет почему столь труднодоступен 2,3-нафтохинон, до сих пор еще никем не полученный: этот хинон должен быть очень неустойчивым, так как его окислительно-восстановительный потенциал должен быть значительно выше потенциала малоустойчивого *о*-бензохинона.

Наконец, эта же зависимость проливает дополнительный свет на при-

чины избирательного замещения 2-нафтола в положение 1. Очевидно, что здесь имеет большое значение образование промежуточного продукта хиноидного строения:



Из изложенного видно, что присоединение катиона в положение 1 должно давать во много раз более устойчивый интермедиат, чем при присоединении в положение 3. Таким образом, и по этой причине из двух возможных *о*-положений, атакуется то, где связь имеет больший порядок.

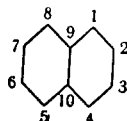
#### О ВЛИЯНИИ СМЕЖНОГО КОЛЬЦА НА БЕНЗОЛЬНОЕ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ

Приведенные выше химические и физические данные, а также результаты квантово-механических расчетов показывают, что если в молекуле бензола все связи одинаковы, полностью выравнены и образующие их электроны делокализованы, то в ароматических соединениях с конденсированными ядрами С—С-связи не одинаковы — одни из них более ненасыщены, имеют более высокий порядок (более «двоесвязаны»), чем другие. В этих случаях говорят, что наблюдается частичная локализация двойных и простых связей. Как видно из изложенного, эта частичная локализация связей оказывает очень большое, во многих случаях даже решающее влияние на химическое поведение ароматических соединений и потому представляет особый интерес.

Сравнивая незамещенный бензол с соединениями, в которых бензольное кольцо входит в состав системы с конденсированными ядрами, можно заключить, что частичная локализация двойных связей в бензольном кольце таких соединений вызывается влиянием смежного ядра. Такая трактовка позволяет приближенно, качественно рассмотреть причины возникновения этого влияния и возможности его воздействия.

Рассмотрение литературных данных показывает, что подобным влиянием обладает только смежное кольцо ароматического характера, независимо от того является ли оно карбо- или гетероциклическим. Насыщенные пяти- и шестичленные кольца в молекулах индана и тетралина почти не вызывают нарушения выравненности связей в бензольных кольцах — эффекта Миллса — Никсона не существует.

Как сказано выше, наиболее простой молекулой, в которой четко обнаруживается частичная локализация двойных связей, является нафталин. В нем это явление вызывается взаимным влиянием двух конденсированных бензольных колец, каждое из которых для образования устойчивого  $\pi$ -электронного секстета в равной степени нуждается в  $\pi$ -электронах смежных атомов 9 и 10<sup>194</sup>.



Простое объяснение механизма этого явления было несколько лет назад предложено Шигориным<sup>195</sup>. В его основе лежат следующие элементарные, но вполне логичные положения:

1. В молекуле с сопряженными связями (при соответствующих условиях) любой  $\pi$ -электрон одновременно взаимодействует (образует связи) со всеми ближайшими соседями, имеющими  $\pi$ -электроны с антипараллельными спинами.



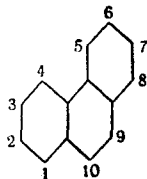
2. Характер взаимодействия  $\pi$ -электронов с антипараллельными спинами таков, что усиление (или ослабление) их взаимодействия с одними соседями приводит к ослаблению (или усилению) взаимодействия с другими.

3. В рассматриваемых системах характеристики связей и атомов изменяются линейно с изменением числа соседей и их электроотрицательности.

Пользуясь этими положениями Шигорин недавно вывел<sup>196, 197</sup> простые уравнения, позволяющие очень легко рассчитать величины ненаасыщенности, порядки связей, межатомные расстояния и энергии связей, которые хорошо согласуются с найденными экспериментально или рассчитанными по методу молекулярных орбит. Особым достоинством работы Шигорина в этой области является то, что его уравнения и их вывод непосредственно вытекают из особенностей химического строения молекул и поэтому понятны и доступны химику-органику.

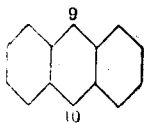
Нарушение выравнивания связей в молекуле нафталина по Шигорину объясняется тем, что  $\pi$ -электроны атомов 9 и 10 (общих для обоих колец), в отличие от остальных, взаимодействуют с тремя соседними  $\pi$ -электронами, вследствие чего связи 9-10, 1-9, 8-9, 4-10 и 5-10 должны иметь уменьшенный порядок. Порядок связей 1-2, 3-4, 5-6 и 7-8 должен быть соответственно большим, а связей 2-3 и 6-7 — меньшим.

Указанные рассуждения можно применить и к более сложным соединениям. Так, рассмотрение молекулы фенантрена показывает, что в крайних его кольцах, так же как в нафталиновых, должны частично локализоваться бутадиеновые группировки.



Порядок связей 1-2, 3-4, 5-6 и 7-8 увеличен. Что касается центрального кольца, то в нем частично локализуется этиленовая связь в положении 9-10. Благодаря тому, что последняя локализуется под согласованным влиянием двух бензольных колец, ее порядок должен быть значительно большим, чем порядок связей 1-2 и 3-4 в крайних кольцах.

В молекуле антрацена состояние связей в крайних кольцах практически не отличается от нафталина и фенантрена. Однако в центральном кольце влияние двух смежных бензольных ядер должно приводить к частичной локализации в положениях 9 и 10 одиночных неспаренных  $\pi$ -электронов. Это обстоятельство и приводит к появлению в молекуле антрацена специфически высокой реакционной способности мезо-положений<sup>198</sup>. Квантово-механический расчет, в свою очередь, подтверждает этот вывод, указывая на повышенный индекс свободной валентности мезо-положений антрацена.

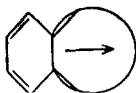


Приведенные рассуждения можно легко использовать и для характеристики состояния связей более сложных углеводородов. Выводы, которые при этом получаются, качественно хорошо согласуются как с результатами расчетов и непосредственных определений межатомных расстояний, так и с данными химических исследований.

Возникает, однако, более общий вопрос о характере влияния гетероциклического или небензольного ароматического колец на состояние связей в конденсированном бензольном кольце<sup>198</sup>.

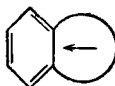
В рассмотренных выше случаях принято, что  $\pi$ -электроны смежных углеродных атомов в равной мере необходимы для построения ароматических  $\pi$ -электронных секстетов обоих конденсированных колец. В случае гетероциклических и небензольных ароматических колец такой вариант также возможен. При этом частичная локализация двойных и простых связей в конденсированном бензольном кольце не должна существенно отличаться от локализации, имеющейся в нафталине. Однако, если смежное кольцо обладает значительно бóльшим или значительно меньшим сродством к  $\pi$ -электронам чем бензольное, то теоретически представляется логичной возможность существования двух типов частичной локализации двойных и простых связей в бензольном кольце<sup>199</sup>.

В первом случае можно ожидать, что смежное кольцо будет «вытягивать»  $\pi$ -электроны общих атомов углерода из бензольного кольца, оставляя в нем только частично локализованную бутадиеновую группировку, подобную существующей в *o*-хинонах:



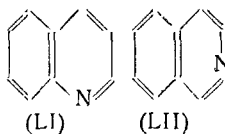
Очевидно, что такой переход электронов можно рассматривать так же как внутримолекулярный окислительно-восстановительный процесс, при котором бензольное кольцо молекулы окисляется за счет восстановления смежного кольца<sup>200</sup>.

Во втором случае смежное кольцо не нуждается для своей энергетической устойчивости в  $\pi$ -электронах общих атомов. При этом оно или не оказывает влияния на состояние связей бензольного кольца\* или, обладая избытком  $\pi$ -электронов, будет «выталкивать»  $\pi$ -электроны общих атомов в бензольное кольцо, вызывая частичную локализацию двойных и простых связей, подобную той, которая ошибочно предполагалась для индана:



Ниже мы рассмотрим некоторые экспериментальные данные, касающиеся существования трех указанных типов взаимного влияния бензольного и смежного колец в молекулах с конденсированными ядрами.

Оба конденсированных кольца обладают приблизительно равным сродством к  $\pi$ -электронам. Частичная локализация двойных и простых связей была обнаружена в бензольном кольце хинолина (LI) и изохинолина (LII). Эта локализация подобна имеющейся в молекуле нафталина.

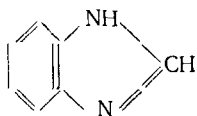


Выше уже приводились результаты озонирования, изучения передачи эффекта сопряжения, реакций замещения и некоторые другие данные<sup>201</sup>, подтверждающие такую локализацию.

Локализация этого типа, по-видимому, встречается довольно часто,

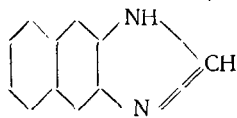
\* С подобным случаем мы уже сталкивались на примере тетралина и индана.

причем она осуществляется не только под влиянием шестичленных, но и пятичленных гетероколец ароматического характера. Изучение таких систем описано Фризом с сотрудниками<sup>98</sup>. Принятые в их работе методы исследования не отличаются от применявшихся при изучении нафталина. Следует отметить, однако, что обсуждение результатов химических экспериментов в этих случаях усложняется необходимостью учитывать влияние, которое оказывают на химические свойства полярность гетероатомов. Влияние последних, например, в случае бензимидазола (LIII) приводит к тому, что в отличие от нафталина,  $\beta$ -положения этого соединения более реакционноспособны, чем  $\alpha$ <sup>202, 203</sup>.

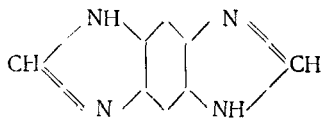


(LIII)

Поэтому, в случае таких гетероциклических соединений, ценным методом выяснения характера взаимного влияния колец является изучение химических свойств линейно- и угловарно построенных трициклических молекул. При приблизительно равном сродстве к  $\pi$ -электронам всех колец, реакционная способность центрального бензольного кольца линейно построенного соединения должна быть похожа на уже описанную реакционную способность антрацена, а для угловарной молекулы, соответственно, фенантрена. Так, свойства 2,3-нафтимидазола<sup>105</sup> (LIV) и 1,2,4,5-диимидазолобензола (LV)<sup>204</sup>.

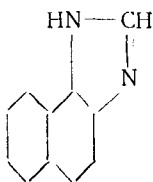


(LIV)

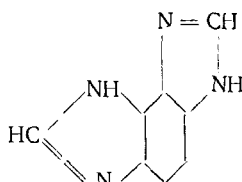


(LV)

очень похожи на свойства антрацена, а поведение 1,2-нафтимидазола (LVI)<sup>205-207</sup> и 1,2,3,4-диимидазолобензола<sup>194, 208</sup> (LVII) напоминает фенантрен:

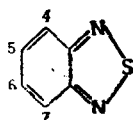


(LVI)

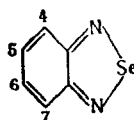


(LVII)

Смежное кольцо обладает значительно большим сродством к  $\pi$ -электронам, чем бензольное. Примером соединений, в которых сильно электрофильное гетерокольцо вызывает в конденсированном бензольном кольце резкое нарушение выравненности связей и образование хиноидной структуры, могут служить бензотиодиазол (LVIII) и бензоселендиазол (LIX)<sup>199</sup>.



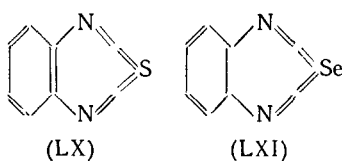
(LVIII)



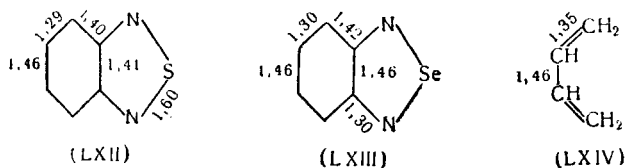
(LIX)

Эти соединения получают конденсацией *o*-фенилендиамина соответственно с сернистым ангидридом<sup>209, 210</sup> (а также хлористым тионилем)<sup>211</sup> и с двуокисью селена<sup>209</sup> и на основании методов получения, их строение

могло бы изображаться иначе:



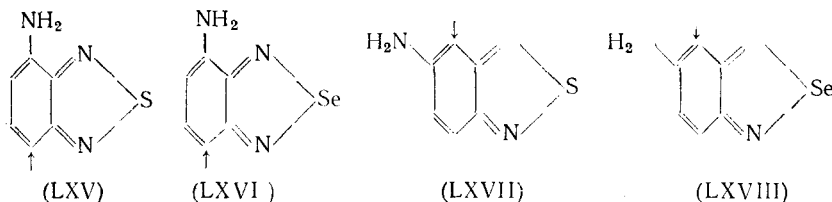
Однако наличие кумулированной системы связей в цикле заставляло сомневаться в правильности предложенного строения. В 1951 г. Люцати<sup>212</sup> определил межатомные расстояния в этих веществах, представленные в (LXII) и (LXIII):



Как видно, межатомные расстояния отчетливо свидетельствуют, что в рассматриваемых веществах бензольные ядра имеют хиноидное строение. Таким образом, замыкание гетероколец в данном случае вызывает значительную перестройку  $\pi$ -электронного облака всей молекулы: для своей стабилизации гетерокольцо «вытянуло» из бензольного  $2\pi$ -электрона, и частично локализовало в нем бутadiеновую группировку. Обращает на себя внимание также то обстоятельство, что в этих молекулах локализация связей в бензольном кольце носит значительно более резкий характер, чем в предыдущем случае: межатомные расстояния локализованной в бензольном кольце бутadiеновой группировки мало отличаются от межатомных расстояний в самом бутadiене (LXIV).

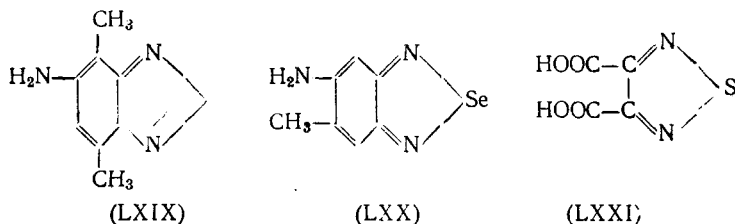
В связи с изложенным возникает вопрос о химических свойствах этих веществ. Исследование показывает, что для них, как и для других ароматических соединений наиболее характерны реакции замещения, идущие прежде всего за счет  $\alpha$ -положений (положения 4 и 7): реакции нитрования<sup>199, 200, 213, 214</sup>, сульфирования и хлорирования в присутствии катализатора<sup>215</sup>. При хлорировании и бромировании в отсутствие катализатора, как показал Халецкий с сотрудниками<sup>216, 217</sup>, бензотиодиазол (LVIII) способен присоединять четыре атома галоида по бутadiеновой группировке с образованием непредельно-кольчатых продуктов.

Изомерные 4- и 5-аминопроизводные бензотиодиазола и бензоселенотиазола интенсивно окрашены, обладают малой основностью ( $pK \sim 11,3$ ) и по химическим свойствам не отличаются от обычных ароматических аминов. Они дают ацильные производные, легко диазотируются и вступают в реакцию Зандмейера. Амины легко вступают в реакцию сочетания с диазосоединениями, причем 4-аминопроизводные (LXV) и (LXVI) сочетаются в положение 7, а 5-аминопроизводные (LXVII) и (LXVIII) исключительно в положение 4<sup>200, 215, 218</sup>.



Важно отметить, что если в этих соединениях положение 4 блокировать метильной группой, то получающиеся вещества уже не способны к реакции сочетания. Так, 4,7-диметил-5-аминобензоселенотиазол (LXIX)

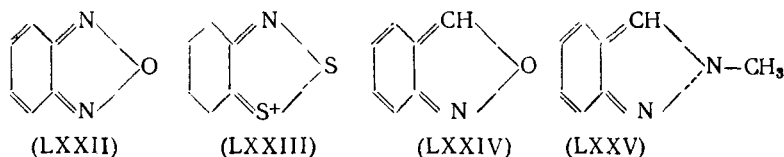
не сочетается даже с очень активными диазосоединениями, в то время, как 6-метил-5-аминобензоселенодиазол (LXX) очень легко вступает в эту реакцию <sup>219</sup>.



Озонирование бензотиодиазола, а также окисление перманганатом прежде всего проходят по связям 4,5 и 6,7, в результате чего получается тиодиазолдикарбоновая кислота (LXXI) <sup>220</sup>. Однако, несмотря на высокую степень нарушения выравнированности связей, эти соединения не способны вступать в реакции диенового синтеза <sup>200</sup>.

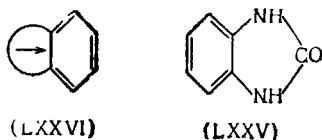
Хиноидный характер бензольных ядер этих соединений проявляется в интенсивной окраске, спектрах поглощения, в уже упоминавшейся реакции присоединения галоидов, а также в легкости, с которой они, восстанавливаясь в кислой среде, раскрывают свои гетерокольца <sup>215, 218, 221</sup>.

В настоящее время уже известен ряд веществ, обладающих аналогичным типом нарушения симметрии бензольного кольца. К ним относятся, в частности, бензоксадиазол (LXXII) <sup>212</sup>, катион бензтиазиония (LXXIII), получающийся при реакции Герца, а также судя по данным спектроскопии <sup>222</sup>, антрил (LXXIV) и  $\alpha$ -метилиндозол (LXXV):

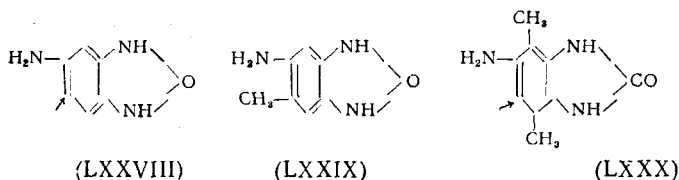


Однако химические свойства этих продуктов изучены еще недостаточно.

*Смежное кольцо, обладая избытком электронов, «выталкивает»  $\pi$ -электроны общих атомов в конденсированное бензольное кольцо.* Как уже указывалось, такое обогащение  $\pi$ -электронами бензольного кольца должно теоретически приводить к частичной локализации двойных связей, показанной в (LXXV):

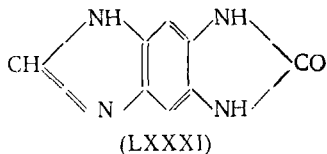


К сожалению, в настоящее время имеются лишь очень ограниченные данные химических экспериментов, которые могут рассматриваться как подтверждение существования такого рода явления. Эти данные касаются химических свойств бензимидазола (LXXVII) и получены лишь в самое последнее время <sup>223</sup>. В соответствии с нарушением выравниванности связей в бензольном кольце 5-амино-бензимидазол (LXXVIII) с большой легкостью вступает в реакцию азосочетания, причем эта реакция идет исключительно в положении 6 <sup>224</sup>. Блокирование этого положения метильной группой приводит к 5-амино-6-метил-бензимидазолу (LXXIX), не способному вступать в реакцию азосочетания. В свою очередь, 5-амино-4,7-диметил-бензимидазолон (LXXX) легко сочетается с диазосоединениями <sup>225</sup>.



Известным подтверждением влияния имидазольного кольца на бензольное может служить также тот факт, что 1,2,4,5-имидазольно-имидазольно-бензол (LXXXI) по химическим свойствам совсем не похож на уже рассматривавшийся 1,2,4,5-диимидазольно-бензол (LV) и антрацен.

Это различие становится понятным, если принять, что в данном случае оба гетерокольца согласованно вызывают в бензольном кольце показанное в (LXXXI) нарушение выравненности связей, вместо характерной для антрацена частичной локализации одиночных  $\pi$ -электронов<sup>226</sup> в мезо-положениях.



Таковы в настоящее время экспериментальные данные, касающиеся трех возможных типов частичной локализации двойных и простых связей в бензольном кольце, происходящих под влиянием конденсированного кольца. Обзор показывает, что два первых типа безусловно существуют, что касается третьего, то его существование пока еще безусловно не доказано.

Дальнейшие исследования в области изучения взаимного влияния кольчатых группировок в молекулах с конденсированными кольцами и выяснение характера возникающей при этом частичной локализации двойных и простых связей позволит по-новому подойти к разрешению многих сложных вопросов химии карбо- и гетероциклических ароматических соединений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Kekule, Bull. soc. chim., 1, 98, (1865).
2. A. Kekule, Lieb. Ann., 137, 129 (1886).
3. A. Ladenburg, Ber., 2, 140 (1886).
4. V. Meyer, Lieb. Ann., 156, 293 (1870).
5. A. Kekule, Lieb. Ann., 162, 77 (1872).
6. А. Е. Порай-Кошиц, ЖРХО, 42, 1237 (1910). Избранные труды. Изд. АН СССР, 1949, стр. 70.
7. И. С. Иоффе, Сульфирование органических веществ, Л., 1944.
8. L. F. Fieser, обзор в книге Gilman, Organic chemistry, vol. 1, 2 ed., John Wiley, 1943.
9. L. Fieser, W. C. Lothrop, J. Am. Chem. Soc., 57, 1459 (1935).
10. J. P. Wibaut, H. Dijk, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 85, 413 (1946).
11. G. M. Badger, Quat. Rev., 5, 147 (1951).
12. I. Thiele, Lieb. Ann., 306, 125 (1899).
13. H. Erdmann, там же, 275, 184 (1893).
14. В. Н. Уфимцев, Ber., 69, 2188 (1936).
15. W. Markwald, Lieb. Ann., 274, 331 (1893).
16. W. Markwald, там же, 279, 1 (1894).
17. A. Knuessel, Ber., 29, 703 (1896).
18. K. Fries, R. Walter, K. Schilling, Lieb. Ann., 516, 285 (1935).
19. R. Huisgen, там же, 559, 101 (1948).
20. G. R. Clemo, N. Legg, J. Chem. Soc., 1947, 545.
21. W. A. Boggust, W. Cocker, там же, 1949, 355.
22. G. Schroeter, H. Müller, J. S. Huang, Ber., 62, 645 (1929).
23. J. W. Cook, C. L. Hewett, J. Chem. Soc., 1933, 1098.
24. R. D. Haworth, там же, 1932, 1125.
25. E. Bachmann, R. Edgerton, J. Am. Chem. Soc., 62, 2219 (1940).
26. R. D. Haworth, G. Scheldrick, J. Chem. Soc., 1934, 1950.
27. C. L. Hewett, там же, 1940, 293.
28. М. С. Клетцель, Органические реакции, сб. 4, стр. 7, ИЛ, 1951.
29. Г. Л. Холмс, там же стр. 86.
30. Л. В. Бутц, А. В. Ритина, там же, стр. 93.

31. A. Cohen, *Nature*, **136**, 869 (1935).
32. W. E. Bachmann, L. B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1462 (1948).
33. W. E. Bachmann, J. M. Chemerda, там же, стр. 1468.
34. A. Cohen, F. L. Warren, *J. Chem. Soc.*, **1937**, 1315.
35. L. Claisen, *Ber.*, **45**, 3157 (1912).
36. Д. С. Тарбелл, *Органические реакции*, сб. 2, стр. 7, ИЛ, 1951.
37. L. Claisen, E. Tietze, *Ber.*, **58**, 275 (1925).
38. L. Claisen, *Ber.*, **59**, 2344 (1926).
39. C. K. Ingold, *Ann. Reports*, **1926**, 143.
40. L. F. Fieser, W. C. Lothrop, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 749 (1936).
41. L. F. Fieser, M. N. Young, там же, **53**, 4120 (1931).
42. E. Ochiai, K. Kokeguti, *J. Pharm. Soc. Japan*, **60**, 271 (1940).
43. E. Ochiai, T. Nisizawa, *Ber.*, **74**, 1402 (1941).
44. B. Mander-Jones, V. M. Trikojus, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2570 (1932).
45. B. Mander-Jones, V. M. Trikojus, *J. Proc. Roy. Soc., N. S. W.*, **66**, 300, (1932).
46. W. Baker, *J. Chem. Soc.*, **1934**, 1684.
47. W. Baker, G. N. Carruthers, там же, **1937**, 479.
48. W. Baker, O. M. Lothian, там же, **1935**, 628.
49. W. Baker, O. M. Lothian, там же, **1936**, 274.
50. R. C. Shah, M. C. Laiwalls, там же, **1938**, 1828.
51. H. A. Shah, R. C. Shah, там же, **1939**, 132.
52. O. E. Hathway, M. Sr. C. Flett, *Trans. Farad. Soc.*, **45**, 818 (1949).
53. G. M. Badger, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 456.
54. L. Long, *Chem. Rev.*, **27**, 437 (1940).
55. P. W. Allen, L. E. Sutton, *Acta Cris.*, **3**, 52 (1950).
56. C. Harries, *Lieb. Ann.*, **343**, 311 (1905).
57. C. Harries, V. Weiss, *Ber.*, **37**, 3431 (1904).
58. A. A. Levine, A. G. Cole, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 338 (1932).
59. R. W. Haaijman, J. P. Wibaut, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **60**, 842 (1941).
60. Cp. J. E. Campbell, *Ann. Rep.*, **44**, 127 (1947).
61. H. Van Dijk, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **67**, 945 (1948).
62. J. P. Wibaut, E. C. Kooyman, там же, **65**, 141 (1946).
63. C. Harries, V. Weiss, *Ber.*, **37**, 679 (1904).
64. P. L. Kooyman, *Rec. trav. chim., Pays-Bas*, **66**, 201 (1947).
65. J. P. Wibaut, Boer, *Proc. K. Ned. Akad. Wet.*, **53**, 19 (1950).
66. I. M. Roitt, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 3060.
67. H. Volmann, M. Corell, H. Becker, H. Streek, *Lieb. Ann.*, **531**, 1 (1937).
68. L. F. Fieser, F. C. Novello, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1855 (1940).
69. M. S. Newmann, H. S. Whitehouse, там же, **71**, 3664 (1949).
70. G. M. Badger, J. E. Campbell, J. W. Cook, R. A. Raphael, N. Scott, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 3326.
71. R. Criegee, *Lieb. Ann.*, **522**, 75 (1936).
72. R. Criegee, B. Marchand, H. Wahnawius, *Lieb. Ann.*, **550**, 99 (1942).
73. J. W. Cook, R. Schoental, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 170.
74. J. W. Cook, R. Schoental, там же, **1950**, 47.
75. J. W. Cook, R. Schoental, *Nature*, **161**, 237 (1948).
76. G. M. Badger, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2497.
77. G. M. Badger, R. I. Reed, *Nature*, **161**, 238 (1948).
78. G. M. Badger, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 1809.
79. G. M. Badger, K. R. Lynn, там же, **1950**, 1726.
80. L. I. Smith, *Chem. Rev.*, **23**, 193 (1938).
81. L. F. Fieser, M. A. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 4080 (1931).
82. N. C. Hancox, *J. Proc. Roy. Austral. Chem. Inst.*, **16**, 282 (1949).
83. E. Buchner, S. Hediger, *Ber.*, **36**, 3502 (1903).
84. W. Doering, L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2305 (1950).
85. E. Buchner, Th. Curtius, *Ber.*, **18**, 2377 (1885).
86. W. Braren, E. Buchner, *Ber.*, **34**, 982 (1901).
87. E. Buchner, L. Feldmann, *Ber.*, **38**, 3509 (1903).
88. E. Buchner, F. Delbruck, *Lieb. Ann.*, **385**, 1 (1908).
89. E. Buchner, P. Schulze, *Lieb. Ann.*, **377**, 259 (1910).
90. E. Buchner, K. Schottenhammer, *Ber.*, **53**, 865 (1920).
91. E. Buchner, S. Hediger, *Ber.*, **36**, 3502 (1903).
92. N. L. Drake, T. F. Sweeney, *J. Org. Chem.*, **11**, 67 (1946).
93. J. W. Cook, G. T. Dickson, J. D. London, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 746.
94. E. Clar, C. A., **41**, 6553 (1947).
95. G. M. Badger, J. W. Cook, A. R. M. Gibb, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 3456.
96. R. V. Volkenburgh, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Boord, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 8593 (1949).
97. Th. Zincke, *Ber.*, **21**, 3378 (1888).
98. K. Fries, *Lieb. Ann.*, **454**, 121 (1927).
99. K. Fries, K. Schimmelschmidt, *Lieb. Ann.*, **484**, 245 (1930).

100. K. Fries, E. Hühner, Ber., **39**, 435 (1906).
101. K. Fries, E. Hempelmann, Ber., **41**, 2614 (1908).
102. К. Венкатараман, Химия синтетических красителей, т. I, Госхимиздат, 1956, стр. 471.
103. P. Ruggli, A. Courtin, Helv. chim. Acta, **15**, 110 (1932).
104. L. F. Fieser, W. C. Lothrop, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1459 (1935).
105. K. Fries, R. Walter, K. Schilling, Lieb. Ann., **516**, 248 (1935).
106. И. С. Иоффе, Л. С. Эфрос, ЖОХ, **7**, 2713 (1937).
107. V. Vesely, M. Jakes, Bull. Soc. Chim. (4), **33**, 954 (1923).
108. Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, 1955.
109. N. Mc. Leish, N. Campbell, J. Chem. Soc., **1937**, 1103.
110. A. Bryson, Trans. Faraday Soc., **45**, 257 (1949).
111. А. Е. Порай-Кошиц, Избранные труды, Изд. АН СССР, 1949.
112. Н. В. Хромов-Борисов, А. М. Савченко, ЖОХ, **22**, 1680 (1952).
113. F. Henrich, Ber., **32**, 668 (1889).
114. W. H. Mills, J. L. B. Smith, J. Chem. Soc., **121**, 2724 (1922).
115. W. H. Mills, J. G. Nixon, там же, **1930**, 2510.
116. W. Hüchel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, том 2, стр. 616, 1954, Leipzig.
117. S. V. Anantakrishnan, Current Sci. (India), **16**, 141 (1947).
118. E. Diepolder, Ber., **42**, 2916 (1909).
119. L. F. Fieser, W. C. Lothrop, J. Am. Chem. Soc., **58**, 2050 (1936).
120. G. D. Parkers, J. Chem. Soc., **1948**, 2143.
121. H. Thoms, W. Kross, Arch. Pharm., **265**, 336 (1927).
122. J. Von Braun, H. Grüber, Ber., **55**, 1710 (1922).
123. J. Lindner и сотрудники, Mh. Chem., **72**, 335 (1939).
124. L. E. Fieser, W. C. Lothrop, J. Am. Chem. Soc., **59**, 945 (1937).
125. W. C. Lothrop, там же, **62**, 132 (1940).
126. W. S. Johnson, H. J. Glenn, там же, **71**, 1087 (1949).
127. С. И. Сергиевская, А. Е. Гаврилова, ЖОХ, **11**, 1027 (1941).
128. W. Baker, J. Chem. Soc., **1937**, 476.
129. R. T. Arnold, R. L. Evans, J. Am. Chem. Soc., **62**, 556 (1940).
130. M. A. Dolliver, T. L. Gresham, G. B. Kistiakowsky, W. E. Vaughan, там же, **59**, 831 (1937).
131. R. T. Arnold, Ber., **80**, 123 (1947).
132. L. Young, L. F. Fieser, J. Am. Chem. Soc., **62**, 2670 (1940).
133. F. P. K. de Yong, Het Mills-Nixon Effect, Academisch Proefschrift S. 118, P. Harte, Bergen, op. Zoom, 1951.
134. H. C. Longuet-Higgins, C. O. Coulson, Trans. Faraday Soc., **42**, 756 (1946).
135. Cp. L. E. Button, L. Pauling, там же, **31**, 939 (1935).
136. R. H. Horning, Dissertation Abstr., **14**, 2202 (1954); C. A., **49**, 4404 (1955).
137. E. Godar, R. P. Marielle, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1402 (1957).
138. R. T. Arnold, H. E. Zaugg, там же, **63**, 1317 (1941).
139. W. G. Fenney, Proc. Roy. Soc., **158**, A. 306 (1937).
140. H. W. Thompson, Trans. Faraday Soc., **35**, 697 (1939).
141. W. S. Gallaway, E. F. Barker, J. Chem. Physics, **10**, 88 (1942).
142. C. A. Coulson, Quart. Rev., **1**, 149 (1947).
143. N. V. Sidgwick, H. D. Springall, J. Chem. Soc., **1936**, 1532.
144. A. Kossiakoff, H. D. Springall, J. Am. Chem. Soc., **63**, 2223 (1941).
145. H. D. Springall, Chem. and Ind., **21**, 149 (1943).
146. H. D. Springall, G. C. Hampson, C. A. May, H. Spedding, J. Chem. Soc., **1949**, 1524.
147. R. T. Arnold, E. Rondestvedt, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1265 (1945).
148. R. T. Arnold, E. Rondestvedt, там же, **68**, 2176 (1946).
149. R. T. Arnold, P. N. Craig, там же, **70**, 2791 (1948).
150. R. T. Arnold, P. N. Craig, там же, **72**, 2728 (1950).
151. R. T. Arnold, J. Richter, там же, **70**, 3505 (1948).
152. G. W. Wheland, там же, **64**, 900 (1942).
153. A. Pullman, Bull. Soc. chim., **14**, 337 (1947).
154. W. A. Waters, J. Chem. Soc., **1948**, 727.
155. C. Berthier, A. Pullman, Bull. Soc. chim., **17**, 88 (1950).
156. J. M. Robertson, Acta Cryst., **1**, 101 (1948).
157. S. C. Abrahams, J. M. Robertson, J. G. White, Acta Cryst., **2**, 233, 238 (1949).
158. А. И. Китайгородский, ДАН, **72**, 899 (1950).
159. V. C. Sinclair, J. G. Robertson, A. M. Mathieson, Acta Cryst., **3**, 251 (1950).
160. J. M. Robertson, J. G. White, J. Chem. Soc., **1947**, 358.
161. J. M. Robertson, J. G. White, там же, **1945**, 607.
162. D. M. Donaldson, J. M. Robertson, Nature, **164**, 1002 (1949).
163. A. J. Buzeman, Proc. Phys. Soc., **63**, 827 (1950).



164. J. G. White, J. Chem. Soc., 1948, 1398.  
165. J. M. Robertson, J. G. White, там же, 1947, 1001.  
166. A. Klug, Acta Cryst., 3, 165 (1950).  
167. C. A. Coulson, Proc. Roy. Soc., 169, A, 413 (1939).  
168. Состояние теории химического строения, изд. АН СССР, 1954, стр. 38.  
169. C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, Rev. Sci., 85, 929 (1947).  
170. G. Berthier, C. A. Coulson, H. H. Greenwood, A. Pullman, C. r., 226, 1906 (1948).  
171. G. Baldock, G. Berthier, A. Pullman, C. r., 228, 981 (1948).  
172. O. Chalvet, J. Peltier, C. r., 240, 1709 (1955).  
173. M. A. Herraez-Zarza, Anales real soc. espan. fis. y quim (Madrid) 51B, 305 (1955); C. A., 49, 1/336 (1955).  
174. S. Senent Perez, Anales real soc. espan. fis. y quim (Madrid) 59B, 337 (1954); C. A., 49, 2135 (1955).  
175. J. Baudet, A. Pullman, C. r., 244, 777 (1957).  
176. D. W. Davies, Trans. Faraday Soc., 51, 449 (1955).  
177. H. Chalvet, O. Chalvet, C. a., 240, 1221 (1955).  
178. O. Chalvet, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 75, 385 (1956).  
179. G. G. Hall, Trans. Faraday Soc., 53, 573 (1957).  
180. S. Kolboe, A. Pullman, C. r., 244, 2166 (1957).  
181. Г. В. Быков, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 822, 827.  
182. Г. В. Быков, там же, 1957, 235.  
183. Г. В. Быков, там же, 1956, 531, 1435.  
184. О. А. Реутов, Теоретические проблемы органической химии, Изд. МГУ, 1956, стр. 317.  
185. H. D. Deas, Philos. Mag., 46, № 377, 670 (1955).  
186. J. C. Earl, Chem. and Ind., 1955, 173.  
187. E. C. Кооуман, J. A. Katelar, Rec. trav. chim. Pays Bas, 65, 859 (1946).  
188. F. Brown, Australian J. Sci. Rec., 2A, 563 (1946).  
189. L. Pauling, J. Phys. chem., 58, 662 (1954).  
190. E. Clar, Ber., 73, 104 (1940).  
191. Q. E. K. Branch, M. Calvin, The Theory Organic Chemistry, New York, 1941, стр. 303.  
192. R. L. Evans, K. Gergely L. de Hear, Trans. Faraday Soc., 45, 312 (1949).  
193. R. L. Evans, L. De Heer, Quart. Rev., 4, 94 (1950).  
194. Л. С. Эфрос, Исследование в области химии бензимидазола, Диссертация, Технологический ин-т им. Ленсовета, 1953.  
195. Д. Н. Шигорин, ЖФХ, 25, 737 (1951).  
196. Д. Н. Шигорин, там же, 30, 2753 (1956).  
197. Д. Н. Шигорин, там же, 32, 1739 (1958).  
198. J. Houben, Das Antracen und die Antraquinone, Lpz. 1929.  
199. Л. С. Эфрос, Р. М. Левит, ЖОХ, 23, 842 (1953).  
200. Л. С. Эфрос, З. В. Тодрес-Селектор, ЖОХ, 27, 983 (1957).  
201. Р. Эльдерфильд, Гетероциклические соединения, ИЛ, 1957, т. IV.  
202. Л. С. Эфрос, ЖОХ, 22, 1008 (1952).  
203. Л. С. Эфрос, ЖОХ, 23, 957 (1953).  
204. Л. С. Эфрос, ЖОХ, 22, 1015 (1952).  
205. Б. А. Порай-Кошиц, Л. Н. Кононова, Л. С. Эфрос, ЖОХ, 24, 507 (1954).  
206. Л. С. Эфрос, Л. Н. Кононова, Я. Эдед, ЖОХ, 24, 488 (1954).  
207. O. Fischer, Ber., 32, 1314 (1899).  
208. Л. С. Эфрос, ЖОХ, 23, 951 (1953).  
209. O. Hinsberg, Ber., 22, 2895 (1889).  
210. Герм. пат. 49191, Frdl., 2, 534.  
211. A. Michaelis, Lieb. Ann., 252, 266 (1889).  
212. V. Luzzati, Acta Cris., 4, 193 (1951).  
213. L. Peyron, Bul. Soc. chim., 1948, 502.  
214. А. М. Халецкий, В. Г. Песин, ЖОХ, 20, 1914 (1950).  
215. Л. С. Эфрос, Р. М. Левит, ЖОХ, 25, 199 (1955).  
216. А. М. Халецкий, В. Г. Песин, Чжао Чжи-чжун, ДАН, 113, 627 (1957).  
217. А. М. Халецкий, В. Г. Песин, Чжао Чжи-чжун, ЖОХ, 27, 1575 (1957).  
218. Л. С. Эфрос, З. В. Тодрес-Селектор, ЖОХ, 27, 3127 (1957).  
219. Л. С. Эфрос, А. В. Ельцов, ЖОХ, 28, 2172 (1958).  
220. А. М. Халецкий, В. Г. Песин, Чжау Цинь, ДАН, 114, 811 (1957).  
221. E. Sawicki, A. Carr, J. Org. Chem., 22, 503 (1957).  
222. P. Ramart-Lucas, Bull. Soc. Chim., 1950, 317.  
223. Л. С. Эфрос, А. В. Ельцов, Ученые записки Латв. Гос. ун-та 15, 81 (1957).  
224. Л. С. Эфрос, А. В. Ельцов, ЖОХ, 28, 441 (1958).  
225. Л. С. Эфрос, А. В. Ельцов, ЖОХ, 28, 941 (1958).  
226. Л. С. Эфрос, А. В. Ельцов, ЖОХ, 28, 2174 (1958).